

Thermisch und elektronenstrahlinduzierte Mikrostrukturveränderungen in Plasmapolymer-Metall-Compositschichten

von der Fakultät für Naturwissenschaften
der Technischen Universität Chemnitz-Zwickau

genehmigte Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doktor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

von: Diplom-Physiker Jens Werner
geboren am: 12.06.1967 in Karl-Marx-Stadt
eingereicht am: 20.08.1996

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Dieter Gerlich
Prof. Dr. rer. nat. Michael Hietschold
Prof. Dr. rer. nat. Uwe Kreibitz

Tag der Verteidigung: 27.01.1997

Kurzreferat

J. Werner:

Thermisch und elektronenstrahlinduzierte Mikrostrukturveränderungen in Plasmapolymer-Metall-Compositschichten

TU Chemnitz-Zwickau, 157 Seiten, 63 Abbildungen, 8 Tabellen, 120 Zitate

Schlagworte: Plasmapolymer, Metallpartikel, Composit, Dünne Schichten, Silber, Gold, Transmissionselektronenmikroskopie, Elektronenstrahlen

Plasmapolymer-Metall-Compositschichten werden durch alternierende Plasmapolymerisation und thermische Verdampfung hergestellt. Dabei entsteht ein Mehrlagensystem aus Plasmapolymergrund-, Composit- und Plasmapolymerdeckschicht mit einer Gesamtdicke von ca. 100 nm. Die Informationen über Größe, Form und Verteilung der dispers eingelagerten Nanometallpartikel werden unter dem Begriff Mikrostruktur zusammengefaßt. Deren Bestimmung erfolgt durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) in Verbindung mit optischer Bildverarbeitung.

Die Mikrostruktur verändert sich unter Normalbedingungen nicht. Veränderungen werden zunächst durch thermische Ausheizung induziert und im TEM nachgewiesen. Lokal begrenzte Mikrostrukturveränderungen können durch eine Laser-Bestrahlung (NdYAG:1064 nm) induziert werden. Die optischen Eigenschaften des Mehrlagensystems werden nach der Herstellung und nach thermischer Ausheizung bzw. Laser-Bestrahlung bestimmt. Deren Veränderungen werden unter der Verwendung von Effektivmedien (Maxwell-Garnett, Bergman) modelliert und in Bezug zu Veränderungen von Partikelgröße und -form gesetzt.

Die zu Mikrostrukturveränderungen führenden physikalischen Prozesse werden durch Ausheizungen *in situ* im TEM untersucht. In Abhängigkeit von der Mikrostruktur vor Beginn der Ausheizung und erreichter Temperatur während der Ausheizung werden Rekristallisation und atomare Diffusion (Ostwald-Reifung, Koaleszenz) gefunden. Unter Hochauflösungsbedingungen im TEM wird erstmals eine elektronenstrahlinduzierte Koaleszenz von matrixeingelagerten Silberpartikeln *in situ* beobachtet.

Bei der externen Elektronenbestrahlung in einer UHV-Apparatur werden die gefundenen Prozesse bei elektronenstrahlinduzierten Mikrostrukturveränderungen ausgenutzt. Die gegenwärtige Auflösung liegt bei der Modifizierung von Linien der Breite von $2\mu\text{m}$ bei einem Abstand von $4\mu\text{m}$.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	4
2	Herstellung und Mikrostruktur	6
2.1	Herstellung	6
2.1.1	Plasmapolymerisation und Metallverdampfung	6
2.1.2	Schichtherstellung	8
2.2	Mikrostruktur	11
2.2.1	Definition, Schichtdicke, XPS-Tiefenprofile	11
2.2.2	TEM- und XTEM-Untersuchungen	13
2.2.3	Mikrostrukturtypen (MST)	16
2.2.4	Grenzfläche Metallpartikel-Plasmapolymer	18
2.2.5	Optische Bildverarbeitung von TEM-Aufnahmen	21
2.2.6	Analyse von Partikelgrößen- und -formverteilungen	25
3	Thermisch und Laser-induzierte Veränderungen der Mikrostruktur und optischen Eigenschaften	30
3.1	Veränderungen der Mikrostruktur	31
3.1.1	Mechanismen	31
3.1.2	Thermische Ausheizung	31
3.1.3	Laser-Bestrahlung	35
3.2	Veränderungen der optischen Eigenschaften	40
3.2.1	Optische Eigenschaften von Metallen und kleinen Metallpartikeln	41
3.2.2	Optische Eigenschaften von Plasmapolymeren	44

3.2.3	Optische Eigenschaften vor und nach einer thermischen Ausheizung .	47
3.2.4	Optische Eigenschaften vor und nach der Laser-Bestrahlung	50
3.2.5	Modellierung der Veränderung der optischen Eigenschaften	51
4	TEM und Wechselwirkungen	58
4.1	Grundlagen der Transmissionselektronenmikroskopie	59
4.1.1	Entstehung der Abbildung	59
4.1.2	Probe-Elektronenstrahl Wechselwirkung	61
4.1.2.1	Elastische Elektronenstreuung	61
4.1.2.2	Inelastische Streuung	63
4.1.3	Kontrastentstehung	65
4.2	Elektronenbeugungsuntersuchungen	66
4.3	Elektronenstrahlolithografie an Polymeren / Plasmapolymere	69
4.4	Probenerwärmung und Kontamination	72
5	Beobachtung thermisch induzierter Mikrostrukturveränderungen im TEM	73
5.1	Versuchsaufbau und Aussagen zur Temperatur	73
5.2	Chemische Reaktionen	75
5.3	In situ Untersuchungen an Plasmapolymer-Silber-Compositschichten	77
5.3.1	Mikrostrukturtypen 1 und 2A	77
5.3.2	Mikrostrukturtypen 2B und 3A	81
5.3.3	Mikrostrukturtyp 3B	83
5.4	In situ Untersuchungen an Plasmapolymer-Gold-Compositschichten	86
5.4.1	Mikrostrukturtypen 1 und 2A	87
5.4.2	Mikrostrukturtyp 3B	89
5.5	In situ Untersuchungen dünner Metallschichten auf Plasmapolymere	90

6	Mikrostrukturveränderungen durch externe Elektronenbestrahlung	96
6.1	Experimenteller Aufbau	96
6.2	Elektronenquelle EK 12-M	98
6.3	Durchführung und Ergebnisse	100
6.3.1	Probenschädigung bei externer Elektronenbestrahlung	101
6.3.2	Mikrostrukturveränderungen	103
7	Mechanismen der Mikrostrukturveränderungen	111
7.1	Veränderungen der Stoffeigenschaften	111
7.1.1	Thermische Veränderungen an Plasmapolymere	111
7.1.2	Schmelzpunktverringern an Nanometermetallpartikeln	113
7.2	Rekristallisation in dünnen Metallschichten	113
7.3	Atomare Diffusion	115
7.3.1	Diffusionskonstanten	115
7.3.2	Theorie der OSTWALD-Reifung	117
7.3.3	Anwendung auf Plasmapolymere-Metall-Compositschichten	120
7.3.4	Koaleszenz	121
7.4	Grenze der Modifizierbarkeit	129
7.5	Beobachtung der Mechanismen an den unterschiedlichen MST	129
8	Zusammenfassung	133
	Anhang	137
	Abbildungsverzeichnis	140
	Tabellenverzeichnis	140
	Literaturverzeichnis	141
	Selbständigkeitserklärung	151
	Thesen	152

Kapitel 1

Einführung

Der Reiz bei der Herstellung eines Mehrkomponentensystems besteht in der Möglichkeit der Kombination unterschiedlicher Eigenschaften der Komponenten zur Schaffung eines Materiales mit einstellbaren (makroskopischen) Eigenschaften. Die makroskopischen Eigenschaften des Mehrkomponentensystems sind abhängig zum einen von der konkreten Wahl der Komponenten, zum anderen von dem inneren Aufbau des Systems. Eine Gruppe bilden *granulare Systeme*, bei denen eine Komponente in Form von einzelnen Aggregaten (Partikel) in ein kompaktes Material (Matrix) der anderen Komponente eingelagert ist. Die Bestandteile des Compositesystems liegen dicht gepackt in getrennten Phasen vor, es existieren keine Hohlräume und kein Intermixing unter Bildung einer zusätzlichen Phase.

Ein Vertreter granularer Systeme sind Plasmapolymer-Metall-Compositschichten. Diese Schichten bestehen aus einer Plasmapolymermatrix mit eingelagerten dispersen Metallpartikeln im Größenbereich von wenigen Nanometern bis > 100 nm. Das Schichtsystem entsteht durch die Plasmapolymerisation eines Monomers und die thermische Verdampfung eines Metalles. Zwischen diesen Stoffen bestehen ein grundlegender struktureller Unterschied (Metall-kristallin, Plasmapolymer-amorph) und Unterschiede in den technologisch bedeutsamen Materialeigenschaften (optische Eigenschaften, elektrische und Wärmeleitfähigkeit, chemisches Reaktionsvermögen, Dichte, Temperaturbeständigkeit u.a.).

Aufbauend auf vorhergehenden Arbeiten [1, 2, 3] existieren Kenntnisse zu Herstellung, strukturellem Aufbau sowie optischen und elektrischen Eigenschaften der Schichten. Ausgehend von diesen Kenntnissen sollen in der vorliegenden Arbeit gezielte *Mikrostrukturveränderungen* an Plasmapolymer-Metall-Compositschichten untersucht werden.

Zur Untersuchung von Mikrostrukturveränderungen muß zunächst die Mikrostruktur

zuverlässig bestimmt und durch geeignete Größen beschrieben werden. Außerdem ist die experimentelle Bestimmung dieser Größen vor und nach den Experimenten zur Mikrostrukturveränderung notwendig. Daraus folgen besondere Anforderungen an den Aufbau des Schichtsystems. Die Präparation einer Probe für Mikrostrukturuntersuchungen darf nicht die Mikrostruktur verändern und in der Probe müssen die einzelnen Partikel auflösbar sein. Es werden daher Proben mit einem Aufbau als Mehrlagensystem untersucht. Dabei sind die Metallpartikel in der Schicht in einer Ebene eingelagert und im Experiment besonders gut zu identifizieren. Zur Beschreibung der Probenmikrostruktur genügen auf diese Art Angaben zu Größe und Form der Partikel, die aus Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) in Verbindung mit Bildanalyse erhalten werden können.

Die Experimente zu Mikrostrukturveränderungen erfolgen im wesentlichen mit den folgenden Zielstellungen: Realisierung von Mikrostrukturveränderungen ohne Zerstörung des Mehrlagensystemes, Untersuchung der Verbindung von Mikrostruktur und makroskopischen Schichteigenschaften, Verwendung unterschiedlicher Methoden zur Mikrostrukturveränderung und Diskussion der zu Mikrostrukturveränderungen führenden physikalischen Prozesse. Als Methoden zur Mikrostrukturveränderung werden thermische Ausheizungen der Proben *ex situ* auf Substraten, *in situ* in einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM), Laser-Bestrahlung sowie Elektronenbestrahlungen *in situ* im TEM und extern in einer Ultrahochvakuum(UHV)-Anlage unter Verwendung einer Feinfokuselektronenquelle untersucht.

Eine Modifizierung der Mikrostruktur ist von besonderem technologischen Interesse bei einer Begrenzung auf definierte Gebiete möglichst kleiner Abmessungen, die bei der Fertigung miniaturisierter optischer und elektrischer Komponenten ausgenutzt werden kann. Dazu sind bereits Untersuchungen von Mikrostrukturveränderungen an Polymer/Metall-Systemen durch Laserbestrahlung bekannt [4].

Kapitel 2

Herstellung und Mikrostruktur von Plasmapolymer-Metall-Compositschichten

2.1 Herstellung

2.1.1 Plasmapolymerisation und Metallverdampfung

Zur Herstellung von Plasmapolymer-Metall-Compositschichten werden zwei Verfahren zur Herstellung dünner Schichten kombiniert: die *Plasmapolymerisation* (PP) und die *thermische Metallverdampfung* (MV) [5].

Die Plasmapolymerisation ist ein chemisches Verfahren zur Schichtabscheidung aus der gasförmigen Phase (CVD) und wird zur Herstellung dünner ($< \text{einige Mikrometer}$) Schichten genutzt. Ausgangsprodukte der Reaktion sind Monomere.

Im Gegensatz zur herkömmlichen Polymerisation, bei der die Reaktion über die Aufspaltung von Mehrfachbindungen oder die Spaltung von zyklischen Strukturen verläuft, ist für die Plasmapolymerisation die Erzeugung eines Plasmas notwendig. Unter einem Plasma wird ein gasförmiges Gemisch von positiv und negativ geladenen sowie neutralen Spezies verstanden. Zu den geladenen Spezies gehören im Plasma freie Elektronen, positiv geladene Ionen sowie positive und negative Radikale, daneben existieren neutrale Gasatome und -moleküle.

Ein Plasma kann erzeugt werden, indem in einem monomergasgefülltem Raum (Rezipient) bei geringem Druck ($< 100 \text{ Pa}$) über das Anlegen einer externen Spannung an zwei Elektroden eine hinreichend hohe Feldstärke erzeugt wird. Die aus den

Elektroden austretenden freien Elektronen können im elektrischen Feld soweit beschleunigt werden, daß bei Stoßprozessen mit den vorhandenen Gasmolekülen diese angeregt, dissoziiert oder ionisiert werden können. Durch die Abscheidung von Teilchen auf den den Plasmaraum begrenzenden Wänden (bzw. den entsprechend platzierten Substraten) entstehen unregelmäßig längs- und quervernetzte (*crosslinked*) Plasmapolymerschichten.

Eine prinzipielle Unterscheidung zweier Moden der Plasmapolymersisation wird in [6] vorgeschlagen. Die Einteilung erfolgt in einen *energiearmen* und einen *monomerarmen* Bereich. Im energiearmen Gebiet reicht die im Plasma vorhandene Energie nicht zur Spaltung aller angebotenen Monomergasmoleküle. Im Gegensatz dazu wird im energiereichen Gebiet genügend Energie zur Spaltung aller Monomergasmoleküle zur Verfügung gestellt. In der Konsequenz wird die abgeschiedene Plasmapolymerschicht zu einem wesentlichen Teil aus den Bruchstücken des Monomers gebildet.

Die chemische Struktur der abgeschiedenen Schichten hängt darüber hinaus wesentlich von den Polymerisationsbedingungen ab. Zu deren Charakterisierung gehören Kenntnisse über Menge, Energie- und Ortsverteilung der einzelnen Spezies, Druckverhältnisse und den Aufbau des Reaktors. Die zumeist unvollständige Kenntnis dieser Parameter macht die Eigenschaften von Plasmapolymere gleicher Monomere, die aber in verschiedenen Reaktoren hergestellt wurden, nur schwer miteinander vergleichbar.

Die Plasmapolymersisation ist mit einer Vielzahl Monomere verschiedenster chemischer Substanzklassen möglich:

- Kettenförmige KW: Ethan [7], Ethen [8] [9]
- Aromatische KW: Benzen [10], Styren [11]
- Siliziumorganische KW: Hexamethyldisilazan (HMDSN) [12], Hexamethyldisiloxan (HMDSO) [13], [14]
- Fluor-KW: Tetrafluorethylen [15], Perfluorbenzol [16], [17], Methylmethacrylat [18], [19]

Zusätzlich werden die physikalischen und chemischen Prozesse der Plasmapolymersisation seit langem intensiv untersucht. Mittlerweile existiert eine Vielzahl Applikationen, teilweise in Verbindung mit industriellen Verfahren.

Zur Herstellung des Matrixmaterials für die hier untersuchten Compositeschichten erfolgte eine Beschränkung auf ausgewählte Vertreter der gezeigten Substanzklassen. Zu den allgemeinen Eigenschaften der im Labor hergestellten Plasmapolymerschichten gehören die:

- Entstehung geschlossener, *pinhole* freier Schichten bei geringen Schichtdicken ($< 10\text{nm}$)
- gute Haftfestigkeit auf verschiedenen Substraten
- hohe Resistenz gegenüber Säuren und vielen organischen Lösungsmitteln
- hohe Transparenz im visuellen (VIS) Spektralbereich
- geringe elektrische Leitfähigkeit.

Der Übergang von der Plasmapolymerschicht zur Plasmapolym-Metall-Compositschicht erfolgt durch die Einlagerung kleiner Metallpartikel. Zur Herstellung kleiner Metallpartikel im Nanometer-Größenbereich existieren eine Reihe verschiedenster Verfahren. Dazu gehören die physikalischen Verfahren der thermischen oder Elektronenstrahl-Verdampfung mit anschließender Kondensation der Metallatome durch Expansion [20], in einem Inertgas [21] oder auf Substraten [22] und das Sputtern metallischer Targets [23] ebenso wie chemische Verfahren der Zersetzung metallischer Salze durch Elektronenbestrahlung [24] oder der Kolloidherstellung [25].

Die im Labor aufgebaute Kombination von Plasmapolym- und thermischer Metallverdampfung ermöglicht die variable Herstellung von Compositschichten bei Verwendung unterschiedlicher Monomere, Metalle und Substratmaterialien und wird im folgenden kurz vorgestellt.

2.1.2 Schichtherstellung

Für die Herstellung der Plasmapolym-Metall-Compositschichten wurde der in Abb. 2.1 gezeigte Aufbau verwendet. In einem Glasrezipienten (1), der durch Drehschieber- und Diffusionspumpe (5) evakuiert werden kann, befinden sich die folgenden Einbauten:

- zwei kreisförmige Elektroden (2), zwischen denen die Hochspannung (Netzfrequenz 50 Hz, 500 ... 2000 V) zur Erzeugung des Plasmas anliegt
- ein Verdampferschiffchen (3), in dem das Metall verdampft wird. Dieses besteht aus Wolfram (Schmelztemperatur $T_s = 3653\text{ K}$) und hat damit eine wesentlich höhere Schmelztemperatur als die hier verdampften Edelmetalle (maximal $T_s = 1336\text{ K}$, Au). Die notwendige Temperatur wird durch eine ohmsche Heizung bei hohem Stromfluß (ca. 80 A) erzeugt. Das Verdampferschiffchen ist unter einer Öffnung in der unteren Elektrode platziert, so daß die Atome des verdampften Metalles den Plasmaraum zwischen den Elektroden erreichen können.

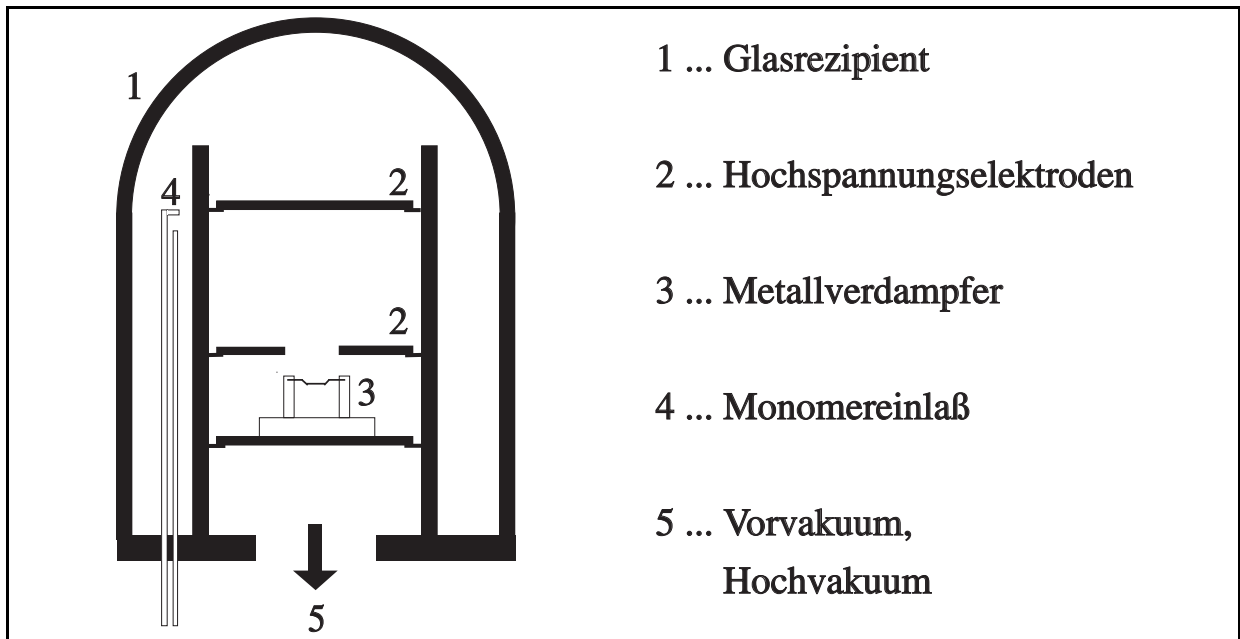


Abbildung 2.1: Laboranlage zur Herstellung von Plasmapolymere-Metall-Compositschichten

- ein regelbarer Monomergaseinlaß (4), über den die Flußrate des Monomergases eingestellt werden kann.

Auf der unteren Elektrode können durch einfaches Auflegen Substrate als Träger der abzuschcheidenden Plasmapolymerschicht plazierte werden. Für optische Messungen wurden Quarzsubstrate ¹ und für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen mit Kaliumbromid (KBr) vorbeschichtete Silizium-Wafer sowie Carbon-vorbeschichtete Netzchen verwendet. Die kurz als Silizium-Wafer bezeichneten Substrate bestehen aus einem Schichtsystem mit 1 mm Silizium und einer bedeckenden Siliziumdioxid-Schicht (SiO_2) mit Dicken zwischen 400 und 1000 nm.

Mit dem Laborreaktor wird bei den folgenden Parametern gearbeitet:

- Leistungsdichte $0.05 \dots 1 \text{ Wcm}^{-2}$
- Monomerflußrate $0.01 \dots 0.5 \text{ Pals}^{-1}$
- Arbeitsdruck $10 \dots 100 \text{ Pa}$

¹Burgauer Quarzglasschmelze GmbH

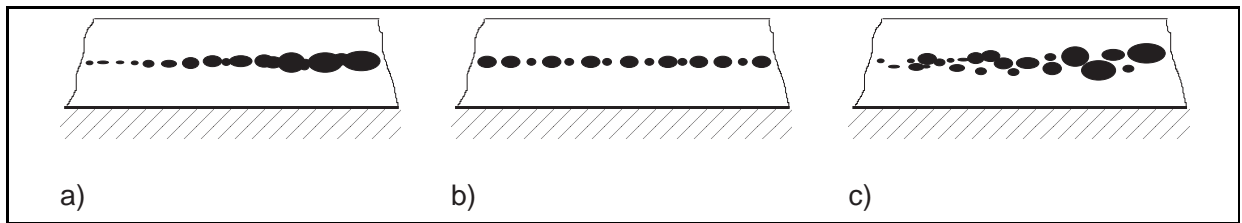


Abbildung 2.2: Unterschiedliche vertikale Verteilungen der Metallpartikel in der Plasmapolymermatrix

Aus der großen Anzahl möglicher Monomere wurden die siliziumorganischen Verbindungen Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und -silazan (HMDSN) und die aromatischen Monomere Benzen und Styren verwendet. Die Eigenschaften der abgeschiedenen Plasmapolymerschichten wurden zunächst umfassend in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen ohne die Einlagerung von Metallpartikeln untersucht [26, 27, 28].

Mit der beschriebenen Anlage ist eine Vielzahl von Metallen verdampfbar (Silber, Gold, Indium [29], Zinn und Kupfer [30], Ge [31]), so daß eine große Anzahl Kombinationen von Plasmapolymers-Metall-Compositschichten herstellbar ist. In der vorliegenden Arbeit erfolgt eine Beschränkung auf Silber und Gold. Gründe dafür sind deren chemische Inertheit im zu untersuchenden System, die „günstige“ spektrale Lage elektronischer Anregungen und die hohe elektrische Leitfähigkeit.

Diese ermöglicht die Untersuchung von Mikrostruktur und deren Veränderungen in Verbindung mit den optischen (vgl. Abs. 3.2.4) und elektrischen Eigenschaften [32] des Schichtsystems.

Zusätzlich stellen Plasmapolymerschichten des Monomers Benzen nach den vorliegenden Erfahrungen durch ihre homogene Struktur und dem daraus folgenden gleichmäßigen Kontrast ein günstiges Matrixmaterial für elektronenmikroskopische Untersuchungen dar. Eine Übersicht zu den Herstellungsparametern der untersuchten Schichten wird im Anhang gegeben.

Durch die unabhängig von der Plasmapolymersisation steuerbare Metallverdampfung können verschiedene Arten der Einlagerung der Metallpartikel realisiert werden, die sich durch die Verteilung der Metallpartikel in der Plasmapolymermatrix unterscheiden (Abb. 2.2). Plasmapolymers-Metall-Compositschichten haben danach den folgenden Aufbau: Grundsicht aus Plasmapolymers - Zwischenschicht mit Plasmapolymers und eingelagerten Metallpartikeln, die eigentliche *Compositschicht* - Decksicht aus Plasmapolymers. Die Teilschichten bilden ein *Mehrlagensystem*, das zur Herstellung der mechanischen Stabilität

auf ein Substrat abgeschieden wird. Die Herstellung des Mehrlagensystemes erfolgt durch die Unterbrechung der Plasmapolymersation während der thermischen Metallverdampfung (kurz: *alternierend*, Abb. 2.2 a,b) im Gegensatz zur thermischen Metallverdampfung während der Plasmapolymersation (kurz: *simultan*, Abb. 2.2 c). Die Herstellung eines Mehrlagensystemes ist verbunden mit einer Einlagerung der Metallpartikel in einer Ebene (*zweidimensional*). Diese Art der Einlagerung ermöglicht bei der elektronenmikroskopischen Durchstrahlung der Probe senkrecht zur Ebene der Einlagerung die Abbildung der einzelnen Metallpartikel und eine klare Trennung zwischen verschiedenen Partikeln.

Zur Charakterisierung der Compositischicht wird der *Füllfaktor* f verwendet, der den Volumenanteil des Metalles angibt. Unterschieden werden Plasmapolymers-Metall-Compositischichten mit kontinuierlich variiertem (Abb. 2.2 a) und konstantem Füllfaktor (Abb. 2.2 b). Diese Unterscheidung wird notwendig durch die unterschiedliche Anordnung der Substrate im Rezipienten. Ein abnehmender Füllfaktor ergibt sich aus der zunehmenden Entfernung des Probenortes vom Verdampferschiffchen bei der Platzierung des Substrates auf der unteren Elektrode. Von Schichten mit variierendem Füllfaktor können mehrere Proben mit gleichen Plasmapolymereigenschaften, jedoch verschiedener Mikrostruktur gewonnen werden. Da häufig vergleichende Untersuchungen an mehreren Proben vorgenommen werden, wird diese Methode zum Ausschluß von Effekten der Plasmapolymersmatrix verwendet.

2.2 Mikrostruktur

2.2.1 Definition, Schichtdicke, XPS-Tiefenprofile

Im weiteren werden ausschließlich Mehrlagensysteme, deren Herstellung im vorangegangenen Abschnitt beschrieben wurde, betrachtet. Informationen zur Herstellung der Proben sind in Tab. 8 zu finden.

Aussagen zur Schichtdicke von Plasmapolymers-Metall-Compositischichten sind durch Untersuchungen mittels optischer Interferenzenverfahren [27] und durch die Verwendung eines Tastschnittgerätes [28] möglich. Im Ergebnis der Messungen wird eine Gesamtdicke des Schichtsystems angegeben, die nicht zwischen Plasmapolymersgrund- und Deckschicht sowie Compositischicht unterscheidet. Die Schichtdicken liegen für die untersuchten Proben im Bereich von 100 nm bis 500 nm.

Die Auflösung der vertikalen Schichtstruktur wird durch die Experimente zur Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) bei parallelem Absputtern der Plasmapolymers-Metall-Compositischichten möglich (HEILMANN 1995). Im Experiment wird in einem ca.

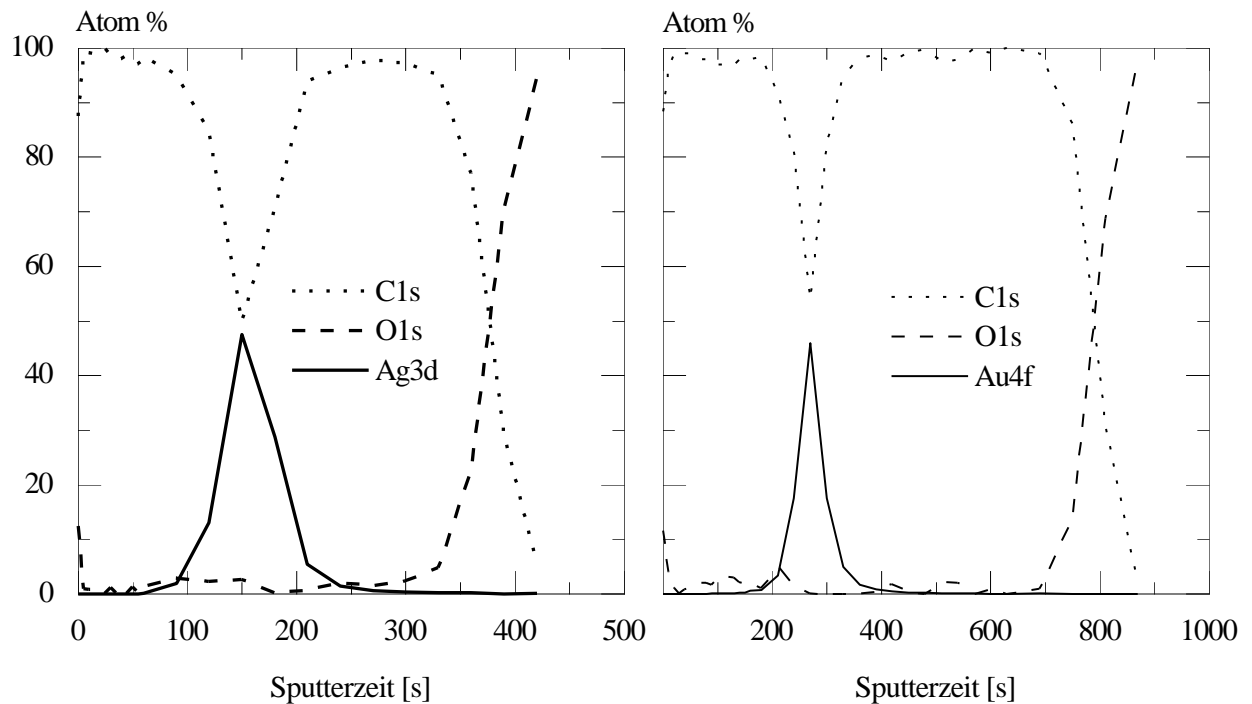


Abbildung 2.3: XPS-Tiefenprofile von Plasmapolymers-Metall-Compositschichten nach der Herstellung: eingelagerte Silberpartikel (links), eingelagerte Gold-Partikel (rechts)

1 mm² großen Probenbereich durch die Bestrahlung mit Röntgenquanten die Emission von Photoelektronen angeregt. Eine horizontale Auflösung innerhalb dieses Bereiches ist nicht möglich, so daß keine einzelnen Metallpartikel detektiert werden können. Spektroskopiert wird die kinetische Energie der die Probe verlassenden Photoelektronen, über die eine Bestimmung charakteristischer Anregungen und Zuordnung zu Elementen möglich ist.

Parallel zur Elektronenspektroskopie wurde durch das Sputtern mit Argon die Plasmapolymers-Metall-Compositschicht schrittweise abgetragen. Daher liegt der Probenbereich, dessen Photoelektronensignal spektroskopiert wird, nach jedem Sputterschritt in einer anderen Tiefe. Die vertikale Auflösung des Verfahrens wird daher durch die eingestellte Ätzrate (Schichtdicke / Zeiteinheit) bestimmt. Die Ätzraten betragen für Plasmapolymere 150 ... 450 Åmin⁻¹ [3] gegenüber 1100 ... 1300 Åmin⁻¹ für Silber und 1000 ... 1400 Åmin⁻¹ für Gold [3]. Bei deren Kenntnis und der Annahme eines homogenen Materials ist alternativ über die Zeitmessung auch eine Abschätzung der abgesputterten Schichtdicke möglich.

Zur Identifizierung der einzelnen Bestandteile des Schichtsystems werden Anregungen spektroskopiert, die über das chemische Element eine Zuordnung zur jeweiligen Teilschicht

erlauben. Dabei ist Kohlenstoff (C1s) Bestandteil der Plasmapolymersmatrix (Benzen), Silber (Ag3d) bzw. Gold (Au4f) sind Bestandteile der Compositeschicht und Sauerstoff (O1s) ist Bestandteil des Substrates (dünne Schicht Siliziumdioxid SiO_2 auf Siliziumwafer). Das gesamte detektierte Signal entspricht 100 %, die Signale der einzelnen Elemente entsprechen dem jeweiligen Stoffmengenanteil (Atom %). Der absolute Fehler der Teilsignale beträgt etwa $\pm 1\%$.

In Abb. 2.3 sind die XPS-Tiefenprofile einer Plasmapolymers-Silber- (links, Probe I) und einer Plasmapolymers-Gold-Compositeschicht (rechts, Probe II) angegeben. Als Monomer wurde Benzen verwendet; Plasmapolymersisation und Metallverdampfung erfolgten alternierend. Bei der Untersuchung der Proben nach der Herstellung wird ein qualitativ gleicher Verlauf der XPS-Signale gefunden, Unterschiede werden in der benötigten Zeit gefunden.

In den ersten 90 s bzw. 200 s der Messung wird die Plasmapolymersdeckschicht gesputtert, so daß nur das Signal für Kohlenstoff detektiert wird. In dem darauf folgenden Zeitraum von 90 s (Ag) bzw. 110 s (Au) wird zusätzlich das eingelagerte Metall detektiert, demzufolge verringert sich in dieser Zeit der Anteil der Plasmapolymersmatrix. Während dieser Zeit wird die Compositeschicht abgesputtert. Nach ihrem vollständigen Abtrag wird wiederum nur Kohlenstoff detektiert, der in der Plasmapolymersgrundsicht enthalten ist. Bei dem weiteren Sputtern wird die Siliziumdioxidschicht des Substrates erreicht und Sauerstoff detektiert. Nach dem Verschwinden des Kohlenstoffsignales ist das aufgebrachte Schichtsystem vollständig vom Substrat abgetragen. Der maximale Anteil der eingelagerten Partikel betrug 48% bei der Silber- und 46% bei der Gold-Compositeschicht. Die Photoelektronenspektroskopie bestätigt damit den aus der Herstellung resultierenden vertikalen Aufbau eines Mehrlagenschichtsystems.

Die Untersuchungen durch Elektronenmikroskopie in Querschnittspräparation (XTEM) ermöglichen darüber hinaus die Auflösung einzelner in der Compositeschicht eingelagerter Metallpartikel und damit Aussagen zu deren vertikaler Größe und Form sowie deren Verteilungsfunktion bei der Analyse hinreichend vieler Partikel. Adäquate Aussagen zur horizontalen Partikelgrößen- und Formverteilung liefert die TEM-Untersuchung bei der Durchstrahlung des Schichtsystems senkrecht zur Probe. Die Gesamtheit dieser Aussagen zu Größe und Form der Metallpartikel sowie deren Verteilung beschreibt die *Mikrostruktur* der Compositeschicht.

2.2.2 TEM- und XTEM-Untersuchungen

Die elektronenmikroskopische Untersuchung der Proben zur lateralen Partikelverteilung ist an eine spezielle Präparation gebunden. Auf Grund des begrenzten

Durchstrahlungsvermögens des Elektronenstrahles müssen die Proben freitragend untersucht werden und sich dabei auf speziellen Trägern (Elektronenmikroskopnetzchen) befinden. Die Plasmapolymere-Metall-Compositschichten wurden dazu auf einem mit Kaliumbromid (KBr) vorbeschichteten Siliziumwafer abgeschieden. In destilliertem Wasser wird die KBr-Schicht gelöst, die frei schwimmende Plasmapolymere-Metall-Compositschicht kann mit dem Netz „aufgefangen“ werden. Die Aufwuchsbedingungen für die Compositschicht werden gegenüber einem Schichtsystem, das ohne KBr-Zwischenschicht auf dem Substrat abgeschieden wird, nicht verändert. Die geringe Empfindlichkeit von Plasmapolymerschichten auf die Substratmorphologie unterdrückt den Einfluß der KBr-Schicht auf die Oberflächengestalt der Plasmapolymeregrundsicht, auf der die Compositschicht aufwächst. Alternativ dazu wurde die direkte Beschichtung von Elektronenmikroskopnetzchen, die bereits eine dünne Kohlenstoffschicht tragen, durchgeführt. Diese erfordert jedoch eine Modifikation der Reaktoreinbauten und resultiert in einer schlechteren Vergleichbarkeit mit konventionell hergestellten Proben.

Die elektronenmikroskopische Untersuchung des vertikalen Schichtaufbaus (XTEM) erfordert eine weitere spezielle Probenpräparation [33]. Auf der Plasmapolymere-deckschicht wird zum Schutz zusätzlich eine Aluminiumschicht aufgedampft. Die Probe wird vertikal geteilt, zwei Probenstücke aufeinander geklebt und in einen Aluminiumzylinder eingegossen. Dieser wird zusammen mit der enthaltenen Probe zunächst mechanisch und nach Erreichen einer Dicke von ca. $30\mu\text{m}$ mit einem Ionenstrahl weiter bis zur elektronenmikroskopischen Transparenz abgedünnt.

Die Kombination der Untersuchungen zu vertikaler und lateraler Partikelverteilung erlaubt eine dreidimensionale Rekonstruktion der Partikeleinlagerung in der Compositschicht, die in Abb. 2.4 gezeigt ist.

Die elektronenmikroskopische Durchstrahlung des Mehrlagensystemes (TEM) bildet die eingelagerten Partikel analog einer Projektion ab. Die daraus erhaltene laterale Partikelverteilung wird in der TEM-Aufnahme (oben) gezeigt. Zusätzlich enthält Abb. 2.4 Partikelgrößen- und -formanalysen zu vertikaler und lateraler Partikelverteilung, die mit dem in Abs. 2.2.6 näher beschriebenen Verfahren erhalten wurden.

Bei der Schichtherstellung durch alternierende Plasmapolymereisation und thermische Metallverdampfung wachsen die Metallpartikel auf der Oberfläche der Plasmapolymeregrundsicht auf. Durch deren geringe Oberflächenrauigkeit werden die Partikel in einer Ebene eingelagert und das in der Modellvorstellung angenommene Mehrlagensystem erreicht. Dies illustriert die XTEM-Aufnahme (unten) der vertikalen Verteilung der eingelagerten Silberpartikel (dunkler Kontrast).

Die mittlere Partikelgröße ($20.1 \pm 5.1\text{ nm}$) der lateralen Partikelverteilung ist größer als in der vertikalen Partikelverteilung ($16.3 \pm 7.7\text{ nm}$) (zur Ermittlung vgl. Abs. 2.2.6). In

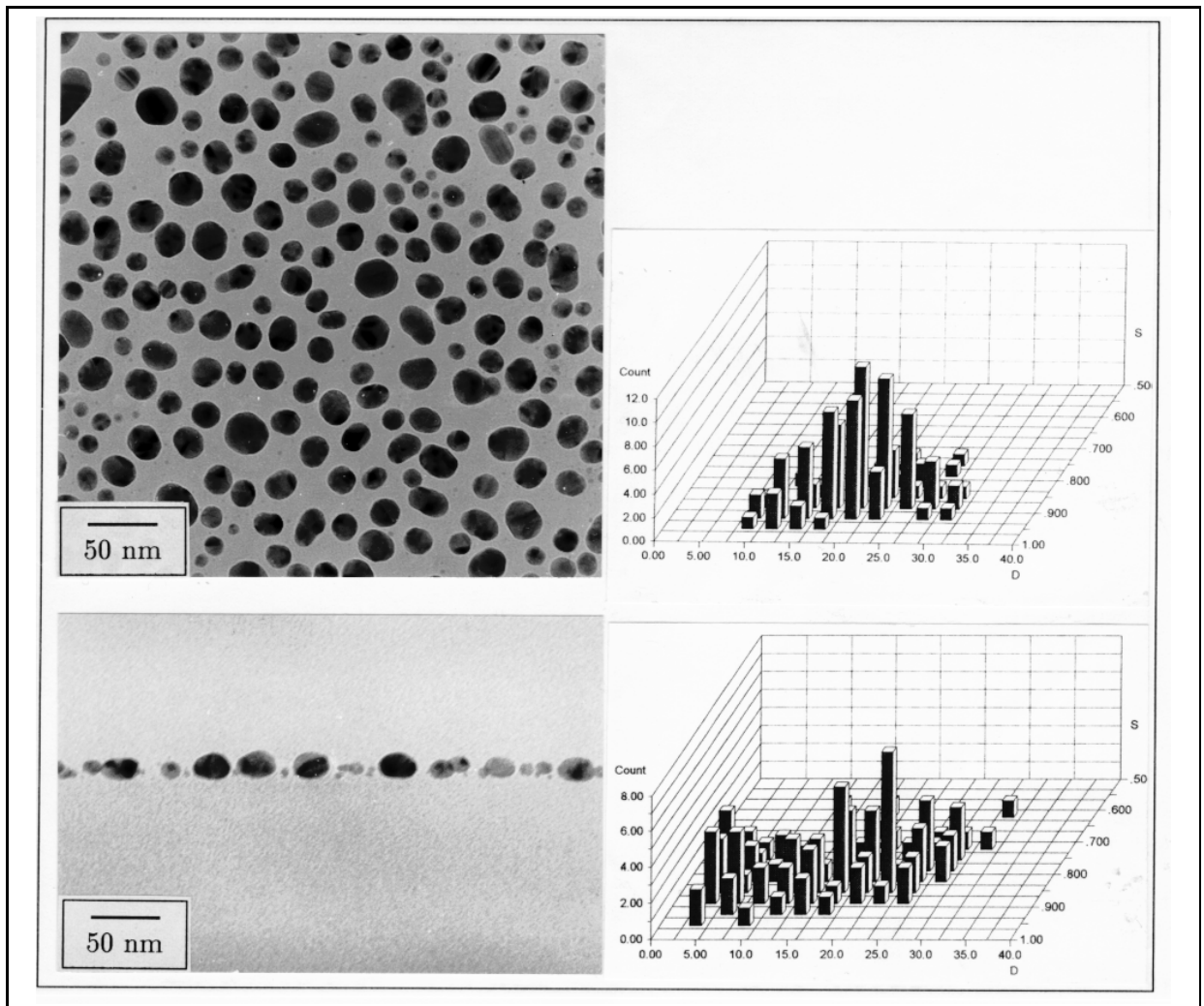


Abbildung 2.4: Plasmapolymer-Silber-Compositschicht, alternierende Herstellung: Elektronenmikroskopische Abbildungen der Partikel mit zugehörigen Größen- und Formverteilungen; lateral durch TEM (oben), vertikal durch XTEM (unten), mit freundl. Unterstützung von W. Grünwald

der Querschnittsaufnahme wird präparationsbedingt im Unterschied zur Durchstrahlung des Schichtsystems nur eine Schnittebene, die vertikal in der Schicht steht, sichtbar. Von den eingelagerten Silberpartikeln wird nur der in der Schnittebene liegende Teil abgebildet. Bei einem zufällig liegenden Schnitt kann daher nur durch Zufall die tatsächliche Größe sichtbar werden, andernfalls wird eine kleinere als die tatsächliche Partikelgröße abgebildet. Die mittlere Größe der in der XTEM-Aufnahme analysierten Partikel ist daher gegenüber

Abbildung 2.5: Mikrostrukturtypen (MST)

Siehe folgende Seite

der zugehörigen TEM-Aufnahme zu einer geringeren Größe verschoben. Der gleiche präparationsbedingte Effekt beeinflusst die Ergebnisse der Partikelformanalyse. Werden die eingelagerten Partikel als Rotationsellipsoide angesehen, liegen zwei Hauptachsen in der Schichtebene, während die dritte Hauptachse vertikal zur Schicht steht. Nur in der TEM-Aufnahme wird die tatsächliche Abweichung der Partikelform von einem Idealkreis bestimmbar, da beide in der Schichtebene liegende Achsen in realer Länge abgebildet werden. In der XTEM-Aufnahme wird eine Schnittebene senkrecht zu diesen Hauptachsen abgebildet. Diese zeigt die tatsächliche Länge der vertikalen Hauptachse und bei zufälliger Orientierung des Partikels eine willkürliche Mittelung zwischen den beiden Hauptachsen in der Schichtebene. Der Vergleich von Formverteilungen aus TEM- und XTEM-Abbildungen ist nur unter Berücksichtigung dieser Abbildungsfehler der XTEM-Untersuchung möglich.

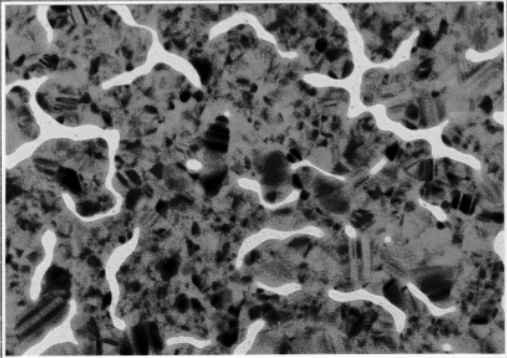
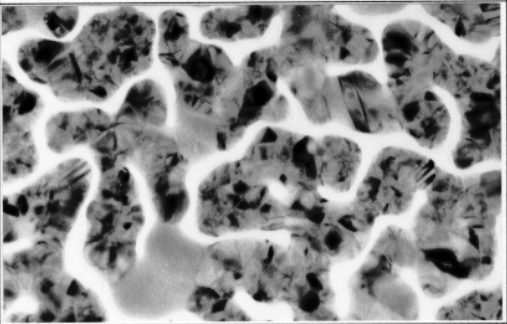
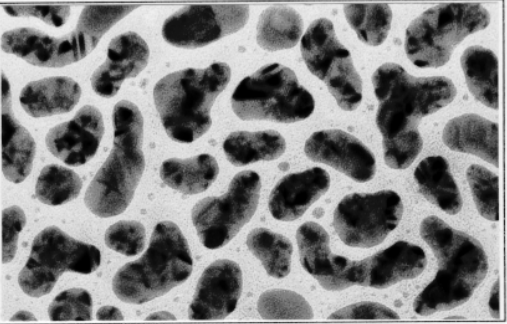
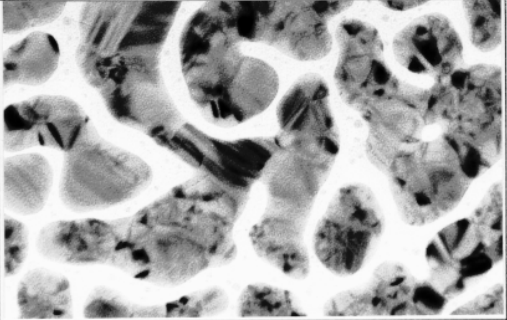
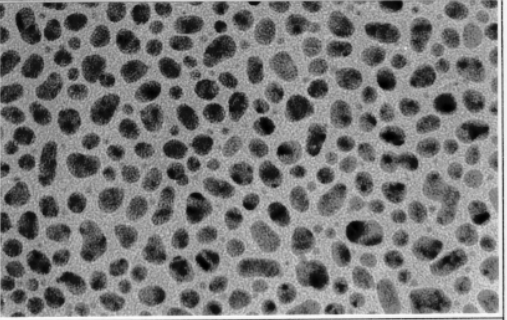
Die Untersuchungen zur vertikalen Partikelverteilung haben die Annahme des Mehrlagensystemes alternierend hergestellter Proben bestätigt, so daß die weiteren Diskussionen zu Mikrostrukturveränderungen auf dieser Grundlage geführt werden.

2.2.3 Mikrostrukturtypen (MST)

Die TEM-Untersuchungen zur lateralen Verteilung der Metallpartikel zeigen Unterschiede zwischen den Proben in Abhängigkeit von der enthaltenen Metallmenge. Diese wird formal durch den Füllfaktor beschrieben, dessen Bestimmung ist jedoch mit mehreren Problemen verbunden. Für die verwendeten Mehrlagensysteme ist die Gesamtschichtdicke wesentlich verschieden von der Dicke der eigentlichen Compositeschicht. Deren Bestimmung ist nur näherungsweise über die XTEM-Untersuchung möglich und berücksichtigt nicht die genaue Größe und Gestalt der eingelagerten Partikel.

Statt dessen werden in Abb. 2.5 typische *Mikrostrukturtypen* (MST) zusammengefaßt, die durch TEM-Untersuchungen der lateralen Partikelverteilung festgestellt wurden. Zusätzlich sind Parameter zur Charakterisierung der mit diesen MST verbundenen Partikelgrößen- und -formverteilungen angegeben. Die Bestimmung der Parameter erfolgte durch optische Bildverarbeitung und ist Gegenstand von Abs. 2.2.6. Die Einführung der unterschiedlichen Mikrostrukturtypen bildet die Grundlage für eine qualitative Unterscheidung der Proben in den weiteren Diskussionen. **Die MST charakterisieren die Mikrostruktur der Proben nach der Herstellung, nicht aber nach einer zusätzlichen Modifikation.**

Mikrostrukturtypen (MST)

Typ 1: Geschlossene Metallschicht mit Plasmapolymer-einschlüssen			Typ 2: Metallschicht in Nähe der Percolationsschwelle f_p		Typ 3: Voneinander getrennt eingelagerte Metallpartikel	
Flächenfüllfaktor $F_L > 0.95$	2A	Flächenfüllfaktor $0.8 < F_L < 0.95$ Mittl. Partikelgröße $D > 100\text{nm}$ Mittl. Formfaktor $S < 0.45$	2B	Flächenfüllfaktor $0.65 < F_L < 0.8$ Mittl. Partikelgröße $50\text{nm} < D < 100\text{nm}$ Mittl. Formfaktor $0.45 < S < 0.7$	3A	Flächenfüllfaktor $0.55 < F_L < 0.65$ Mittl. Partikelgröße $25\text{nm} < D < 50\text{nm}$ Mittl. Formfaktor $0.7 < S < 0.8$
					3B	Flächenfüllfaktor $F_L < 0.55$ Mittl. Partikelgröße $D < 25\text{nm}$ Mittl. Formfaktor $S > 0.8$
						
						

Die Variation des Füllfaktors einer Compositeschicht ist bei einem kritischen Wert $f = f_p$ mit einem *Percolationsübergang* verbunden. Der Percolationsübergang entspricht dem Übergang in der Mikrostruktur von noch voneinander getrennten Einzelpartikeln ($f < f_p$) zu einer zusammenhängenden Metallschicht $f > f_p$. Der Percolationsübergang ist eine wichtige Mikrostruktureigenschaft, da in diesem Bereich eine geringe Variation des Füllfaktors mit Änderungen von Schichteigenschaften im Bereich von mehreren Größenordnungen verbunden sein kann (z.B. Gleichstromleitfähigkeit). Die TEM-Untersuchungen bieten die Grundlage für eine weitergehende Unterscheidung.

MST 1 : Die Compositeschicht wird aus einer durchgehenden Metallschicht gebildet, in der vereinzelte Plasmapolymereinschlüsse beobachtet werden. $f > f_p$.

MST 2 : Die Mikrostruktur der Compositeschicht befindet sich in der Nähe des Percolationsüberganges von voneinander getrennten Partikeln zu einer zusammenhängenden Metallschicht. Erstreckt sich diese über die gesamte Probe, wird die Bezeichnung Typ 2A verwendet. $f \geq f_p$. Bereits wenig unterhalb des Wertes f_p entstehen ausgedehnte Metallbereiche durch das Zusammenwachsen einzelner Metallpartikel. Diese Bereiche sind jedoch auf eine Größe von mehreren 100 nm begrenzt, zur Bezeichnung wird Typ 2B verwendet. $f \leq f_p$

MST 3 : Der Mikrostruktur vom Typ 3 entsprechen voneinander getrennte Einzelpartikel. Sind diese unregelmäßig geformt und die Abstände zwischen zwei benachbarten Partikel typischerweise kleiner als deren Größe, wird Typ 3A unterschieden. $f < f_p$. Regelmäßig geformte kleine Partikel (konvexe Hülle) mit größeren Abständen voneinander werden dem Typ 3B zugeordnet. $f \ll f_p$.

2.2.4 Grenzfläche Metallpartikel-Plasmapolymer

Plasmapolymer-Metall-Compositeschichten enthalten durch die eingelagerten Nanometallpartikel einen hohen Anteil innerer Grenzflächen. Neben der Untersuchung der Mikrostruktur bei klarer Unterscheidung zwischen dem Matrixmaterial Plasmapolymer und den eingelagerten Metallpartikeln sind daher Aussagen zur Struktur dieser Grenzflächen und den an ihnen ablaufenden Prozessen von Interesse. Dabei kann zwischen chemischen Reaktionen und Diffusionsvorgängen unterschieden werden.

Für das System Plasmapolymer/Nanometallpartikel existieren noch keine Untersuchungen der chemischen Reaktionen. Ausgelöst durch das technologische Interesse bei der Halbleiter- und Mikroelektronikfertigung werden jedoch vielfach Polymer/Metall-Grenzschichten untersucht, wobei als Polymer kommerzielle Polyimide verwendet werden.

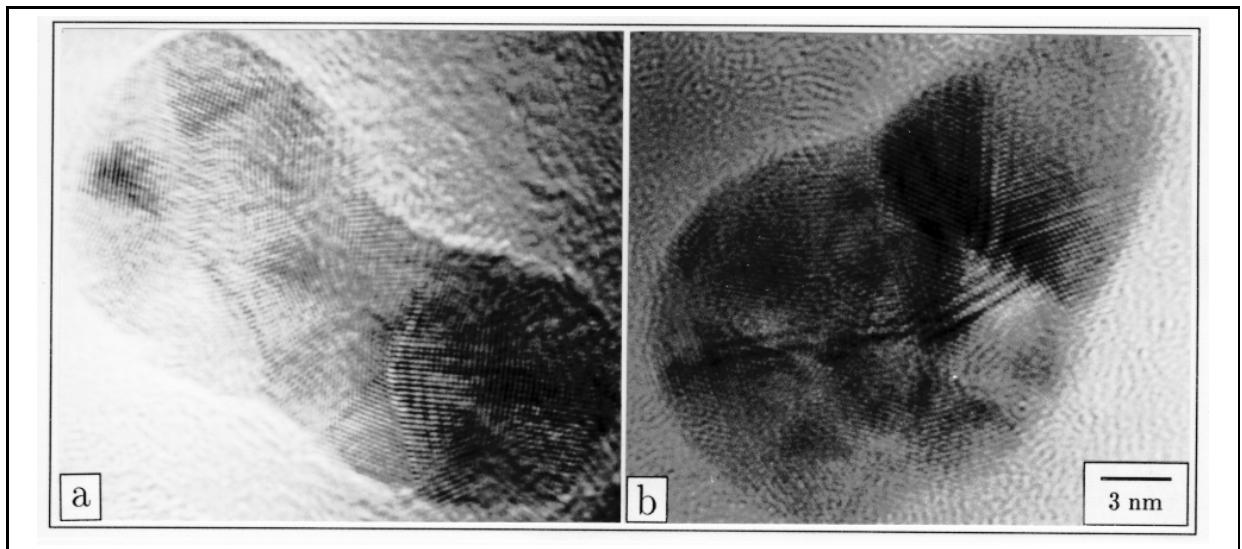


Abbildung 2.6: TEM-Aufnahmen von Silberpartikeln in einer Plasmapolymermatrix in Hochauflösung (HRTEM)

Chemische Reaktionen an den Grenzflächen Polymer/Metall wurden durch XPS/UPS-Untersuchungen an Kupfer/PMDA-ODA ² [34] und Chrom/PMDA-ODA [35] sowie Aluminium/PMDA-ODA [36] nachgewiesen.

XPS Untersuchungen an dünnen Silberschichten, die durch thermische Verdampfung auf PE ³ [37] und PET ⁴ abgeschieden wurden, zeigen eine Erhöhung der Adhesion der Silberschicht bei der Modifizierung des Polymers durch Plasmaätzen. Diese wird in [38] mit einer Polarisierung der Silberatome durch den Sauerstoff der Carboxylgruppe erklärt.

Bei der Verwendung der sauerstofffreien Monomere Benzen und HMDSN als Ausgangsprodukte der Plasmapolymersation steht dieser Reaktionsweg bei der Herstellung von Plasmapolymers-Silber-Compositschichten nicht zur Verfügung. Die TEM-Aufnahme in Hochauflösung (HRTEM) (Abb. 2.6) zeigt einen Teil eines Silberpartikels und eine Grenzfläche zwischen dem Silberpartikel und der Plasmapolymersmatrix (Schicht III). Die Hochauflösung ermöglicht die Abbildung der atomaren Struktur des Partikels. In der Aufnahme werden die (111) Gitterebenen, Abstand $d_{111} = 2.359 \text{ \AA}$ beobachtet. Im Inneren des Partikels können teilweise unterschiedlich orientierte kristalline Bereiche aufgelöst werden, die durch mehrfache Zwillingsbildung (multiple twinning) entstehen. Hin zum Partikelrand nimmt dessen vertikale Dicke ab, so daß der in den Gitterebenen

²pyrometallic dianhydride-oxydianiline

³Polyethylen

⁴Polyethylen Terephthalat

beobachtete Kontrast verringert wird. Für eine diskusförmige Partikelgestalt wird dieser Effekt besonders stark. Es werden keine Hinweise auf eine Reaktion an der Grenzfläche plasmapolymerisiertes Benzen/Silber gefunden. Auf Grund der chemischen Inertheit werden diese für Goldpartikel ebenfalls ausgeschlossen.

Untersuchungen zu Diffusionsvorgängen an Grenzflächen zwischen Nanometallpartikeln oder dünnen Metallschichten zu Plasmapolymeren sind ebenfalls nicht bekannt, jedoch existiert eine Reihe Untersuchungen an Grenzflächen zu Polymeren, die kurz vorgestellt werden.

In [39] wird die thermische Stabilität dünner Schichten verschiedener Metalle auf Polyimid (PI) untersucht. Die Proben wurden dazu in Vakuum, Stickstoffatmosphäre und an Luft getempert. Nach der Herstellung und nach dem Tempervorgang wurden RBS(Rutherford back scattering)-Profile in verschiedenen Tiefen im Polymersubstrat aufgenommen und daraus Diffusionskoeffizienten bestimmt. Die Experimente zeigen eine thermische Aktivierung der Diffusion aus der dünnen Silberschicht in die PI-Schicht hinein. Dabei werden Diffusionskoeffizienten von $D_0 = 2.4 \dots 5.4 \times 10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ im Temperaturbereich von 516 bis 575 K angegeben.

In [40] werden umfangreiche Untersuchungen durch Radiotracer-technik und horizontale Schichtenteilung zur Diffusion von Silber und Gold in verschiedenen Polymeren beschrieben. In Kombination mit XTEM-Untersuchungen wird dabei die Diffusion von Silberatomen in die Polymerschicht (PMDA-ODA) nachgewiesen, wobei die Diffusionsgeschwindigkeit mit dem Beginn der Bildung kleiner Silberaggregate im Polymer gebremst wird. Die Konzentration des Silbers verringert sich somit bei zunehmender Tiefe rasch. Die Diffusion der Atome in die Polymerschicht steht während der Schichtabscheidung durch thermische Metallverdampfung in Konkurrenz mit den Schichtwachstumsprozessen auf der Oberfläche des Polymers. Hin zu hohen Aufdampfraten und hoher Beweglichkeit der auftreffenden Silberatome auf der Polymeroberfläche wird das Eindiffundieren der Silberatome in das Polymer verringert.

Dieser beschriebene Diffusionsvorgang trägt zum besseren Verständnis der in Abb. 2.7 gezeigten Strukturen dar. Die TEM-Aufnahme (a) zeigt eine Plasmapolymer-Silber-Compositschicht (Schicht IV), die horizontal gerissen ist. Die in der Abb. rechts bzw. links zu erkennenden Teile lagen vorher übereinander. Das linke Teil enthält die Plasmapolymerdeckschicht und die eigentliche Compositschicht, während rechts die Plasmapolymergrundschrift zu erkennen ist. In der Detailvergrößerung (b) aus der Plasmapolymergrundschrift werden Silberpartikel mit Größen $D < 5 \text{ nm}$ sichtbar. Bemerkenswert ist, daß ausschließlich Silberpartikel dieser Größe beim Aufreißen des Schichtsystems in diesem Probenbereich verbleiben. Erklärbar wird die Beobachtung durch die Eindiffusion von Silberatomen. Diese können zunächst bis zu einigen Nanometern in die

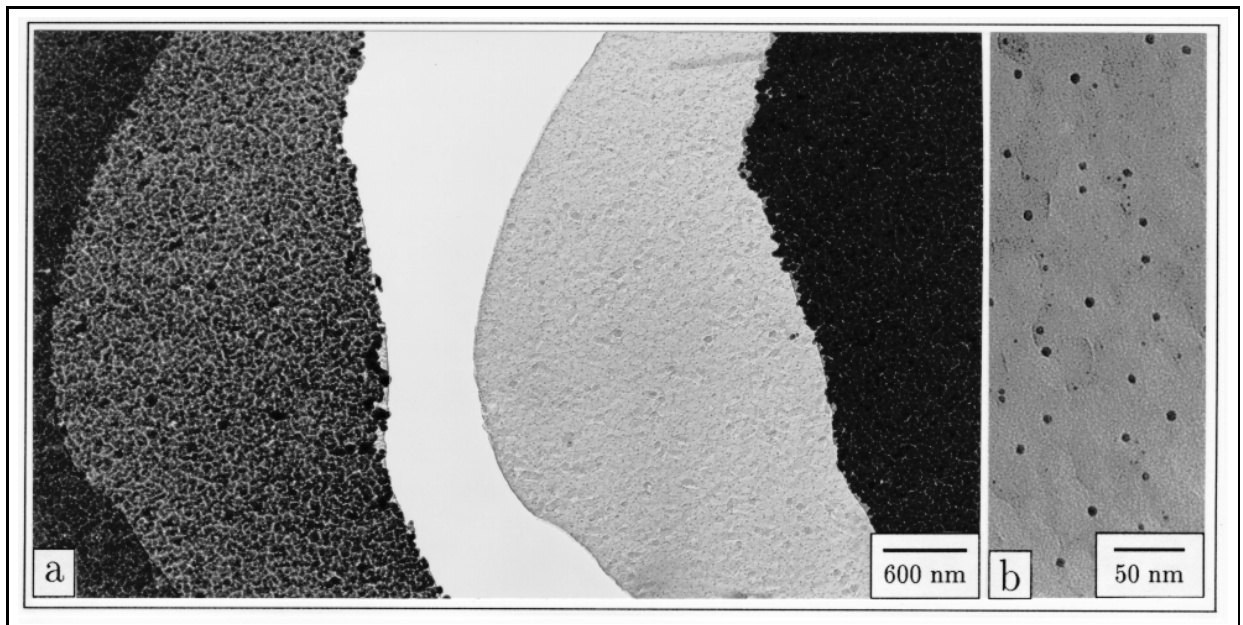


Abbildung 2.7: Horizontal gerissene Plasmapolymersilber-Compositschicht (a), Detail aus dem rechten Probenbereich mit eindiffundierten Silberpartikeln (b)

Plasmapolymersmatrix eindringen. Die einsetzende Bildung kleiner Partikel ist begleitet von der Verringerung ihrer Beweglichkeit bis hin zur Immobilität. Das horizontale Aufreißen des Schichtsystems erfolgt an der Grenze zwischen Plasmapolymersgrund- und Compositschicht, so daß die entstandenen sehr kleinen Silberpartikel in der Plasmapolymersgrundsicht verbleiben.

Da die HRTEM-Untersuchung keine Anhaltspunkte für chemische Reaktionen liefert und die Diffusion von Silberatomen und kleinen Aggregaten $< 5\text{ nm}$ in Polymeren und Plasmapolymers nachweisbar ist, wird im Weiteren von einer Inertheit der Silber- und Goldpartikel an der Grenzfläche zum Plasmapolymers ausgegangen. Das gezeigte horizontale Aufreißen des Mehrlagenschichtsystems entlang einer Zwischenschicht kann mit der Unterbrechung der Plasmapolymersisation bei alternierender Herstellung in Zusammenhang stehen. Bei der Mehrheit der Proben ist der Effekt jedoch nicht zu beobachten.

2.2.5 Optische Bildverarbeitung von Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen

Die im Transmissionselektronenmikroskop angefertigten Aufnahmen von Plasmapolymers-Metall-Compositschichten enthalten eine Vielzahl von Informationen zu Abstand, Größe

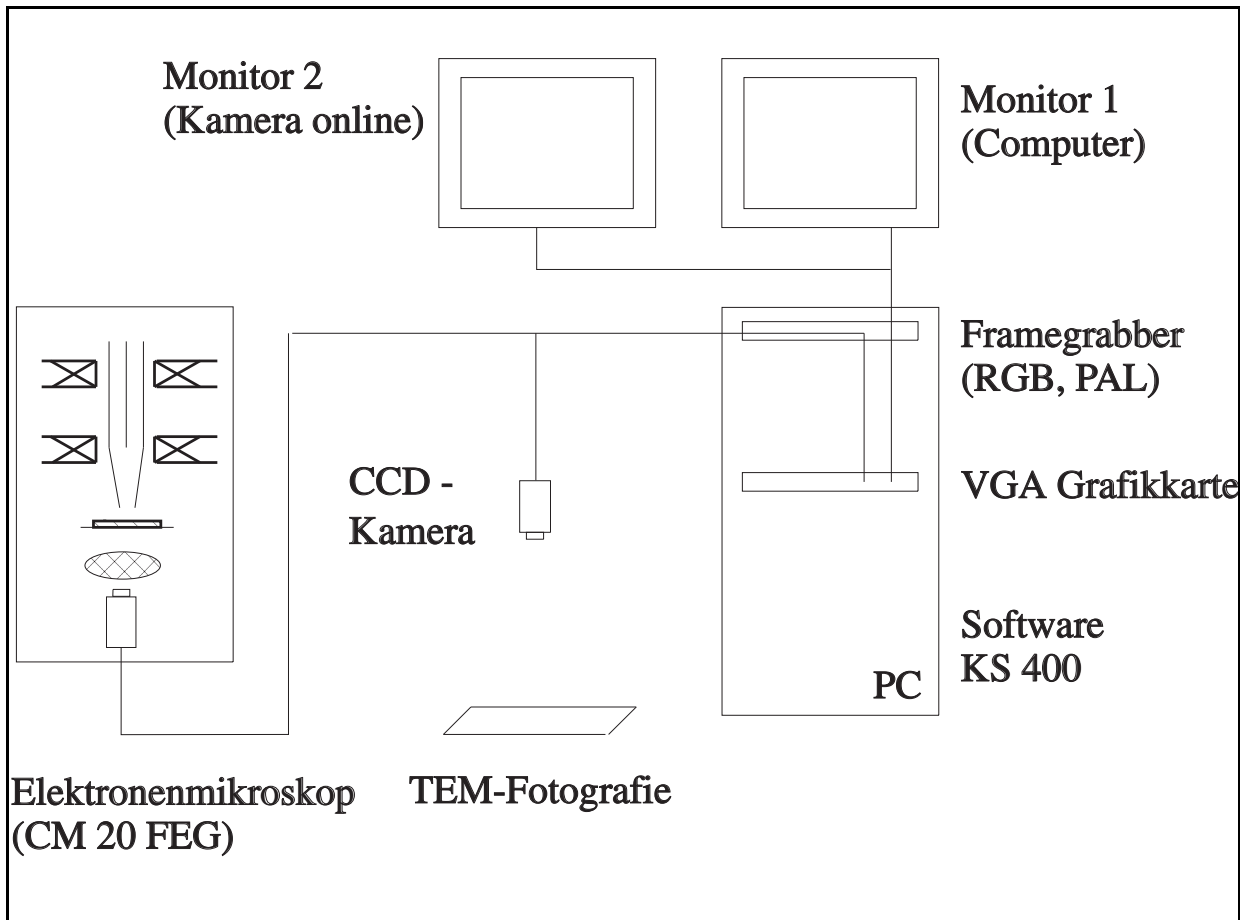


Abbildung 2.8: Optisches Bildverarbeitungssystem

und Form der eingelagerten Metallpartikel. Der Vergleich der elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Proben mit voneinander getrennten Einzelpartikeln zeigt vielfach zunächst qualitativ erfaßbare Unterschiede in der Größe und Gestalt der Partikel. Um diese Veränderungen zu quantifizieren, ist die Definition geeigneter geometrischer Größen zur Beschreibung der Partikel ebenso notwendig wie die Messung an einem hinreichend großen Partikelensemble. Bei der Verwendung herkömmlicher Verfahren des Auszählens an Hand vorgefertigter Raster zur manuellen Auswertung steigt der Aufwand zur Analyse von Proben mit einer hohen Anzahl Einzelpartikel extrem an. Durch die Verwendung eines optischen Bildverarbeitungssystems⁵ wird die Auswertung von Proben mit großen Partikelanzahlen möglich, so daß eine aussagekräftige Datenbasis erstellt werden kann. Die elektronische Verarbeitung bietet außerdem Vorteile durch:

⁵Kontron, KS 400

- Korrektur von systematischen Bildfehlern (Belichtung, Hintergrund)
- Dokumentation der einzelnen Bearbeitungsstufen der Analyse
- Erstellung von festen Algorithmen (Makroprogrammierung) zur Bildanalyse
- \implies Nachvollziehbarkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

Die wesentlichen Komponenten des verwendeten Bildverarbeitungssystems sind in Abb. 2.8 zu erkennen.

Die Soft- und Hardwarekomponenten des Bildverarbeitungssystems wurden auf einem PC installiert. Mit Hilfe einer CCD-Kamera werden die Vorlagen (Fotografien vom Elektronenmikroskop) aufgenommen, alternativ kann die direkt im Elektronenmikroskop CM 20 FEG befindliche Kamera angeschlossen werden. Die Bildquellen werden auf der Computerseite an einen Frame-Grabber angeschlossen, der das digitalisierte Bild zwischenspeichert und effektive Hardwarefunktionen zu dessen Bearbeitung zur Verfügung stellt. Außerdem kann das digitalisierte Bild im Computer gespeichert werden.

Die Arbeitsschritte zur Anfertigung einer Bildanalyse sind in einem Musterbild in Abb. 2.9 deutlich gemacht. Das Positiv der TEM-Aufnahme enthält eine sehr hohe Anzahl von Graustufen, die bei der Wandlung in ein digitalisiertes Bild auf eine Tiefe von 8 Bit (256 Graustufen) reduziert werden. Zur Analyse des Bildes wird eine Unterscheidung zwischen Metallpartikel und Plasmapolymersmatrix notwendig. Diese erfolgt über die manuelle Angabe eines Schwell(Grau-)wertes, der für das gesamte Bild Gültigkeit hat. Die Festlegung dieses Wertes ist kritisch für das spätere Analyseergebnis. Besonders für kleine Partikel, die in der elektronenmikroskopischen Abbildung einen geringen Kontrast gegenüber der Matrix liefern, verschiebt sich dieser Wert aber bei ungleichmäßiger Ausleuchtung des Bildes. Praktisch ist dieser Fall bei der Arbeit am Elektronenmikroskop mit extrem fokussierten Strahl oder der Digitalisierung der Bilder bei Kunstlichtunterstützung gegeben. Zur Korrektur wurden die Bilder mit einem LowPass-Filter bearbeitet und der Beleuchtungsfehler aus dem Bild gerechnet. Nach der Festlegung des Schwellwertes wird das Graustufen- in ein Binärbild gewandelt, in dem nur zwischen weiß und schwarz unterschieden wird. Die Metallpartikel entsprechen darin zusammenhängenden Gruppen von Pixeln gleicher Färbung und werden durch Softwarealgorithmen zu *Objekten* zusammengefaßt.

Der Flächenanteil der erkannten Objekte an der Gesamtfläche wird durch den *Flächenfüllfaktor* F_{fl} angegeben. Die Vermessung der Partikel in physikalisch richtigen Einheiten erfolgt nach einer Skalierung des Abbildungsmaßstabes (Zuordnung: 1 Pixel entspricht nn Längeneinheiten, z.B. nm) automatisch.

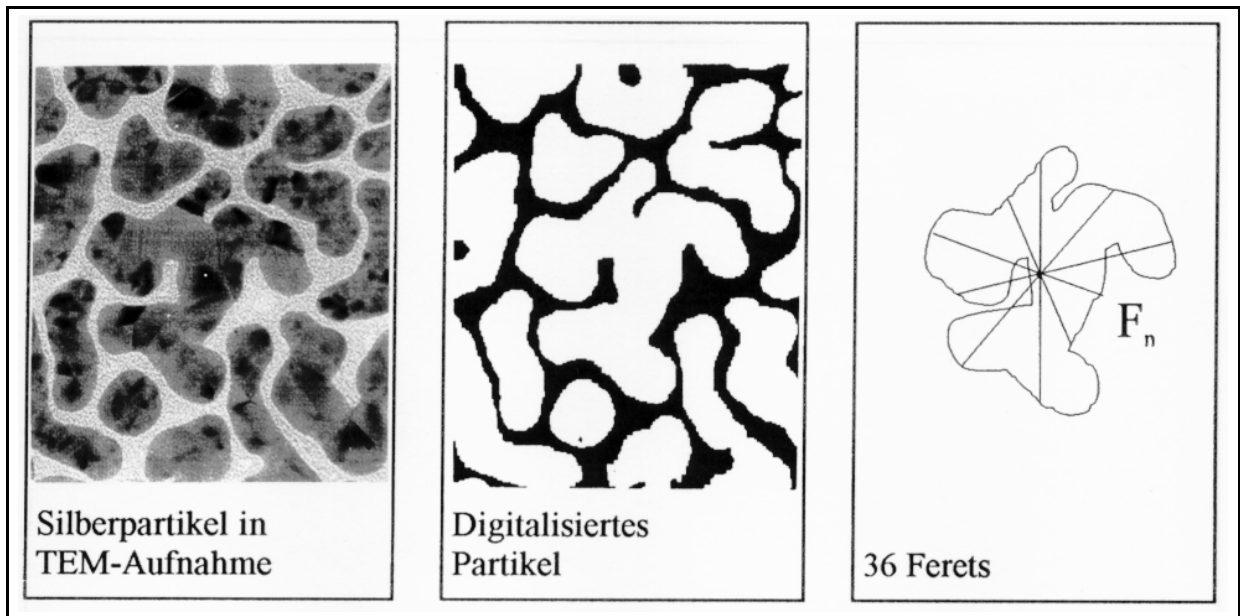


Abbildung 2.9: Bearbeitungsschritte der Bildanalyse

Die geometrischen Größen zur Beschreibung der Partikel können grob in direkt meßbare und abgeleitete Größen unterteilt werden. Direkt meßbar sind die Partikelfläche A über die Anzahl der zum Objekt gehörenden Pixel, der Partikelumfang U über die Anzahl der Pixel am Rande des Objektes sowie Partikeldurchmesser D_i als Längen einer Projektion des Partikels von einem außerhalb liegenden Punkt oder als Länge einer durch den Partikelschwerpunkt verlaufenden Sehne (Feret).

Aus diesen exakten Werten können verschiedene Maße zur Feststellung der Größe der unterschiedlich geformten Partikel abgeleitet werden. Dazu gehören die Bestimmung eines Mittelwertes über mehrere Durchmesser oder die Berechnung des Durchmessers D eines flächengleichen Kreises zur Partikelfläche A . Die Ableitung der Partikelgröße aus der Mittelwertbildung ist jedoch nur wenig sensitiv gegenüber den Partikeln unregelmäßiger Form (Ausnahme: MST 3B). Alle Größenangaben wurden daher über den Durchmesser des flächengleichen Kreises bestimmt: $D = \sqrt{4A\pi^{-1}}$.

Zur Beschreibung der Partikelform können die abgeleiteten Größen *Aspektverhältnis* $Q = \frac{D_{\min}}{D_{\max}}$ und *Formfaktor* $S = 4\pi AU^{-2}$ berechnet werden. Das Aspektverhältnis Q ist ebenfalls nur wenig sensitiv gegenüber unregelmäßig geformten Partikeln, so daß alle Aussagen zur Partikelform über die Angabe des Formfaktors S erfolgen. Dessen Wertevorrat liegt zwischen den Extremwerten $S=0$ für ein strichförmiges und $S=1$ für ein kreisförmiges Objekt. Eine bei der Analyse bedeutsame Fehlerquelle ist die mit Fehlern behaftete Bestimmung des Umfanges sehr kleiner Objekte, die nur von einer geringen Anzahl Pixel repräsentiert

werden. Durch die hohe Anzahl Pixel am Rande des Objektes gegenüber den Pixeln im Inneren des Objektes wird dessen Umfang zu lang bestimmt und der abgeleitete Formfaktor erreicht auch für kreisförmige Objekte nicht den Wert $S=1$. Dieser Fehler ist jedoch Folge der begrenzten Auflösung bei der Digitalisierung der Bildvorlage und kann erheblich durch die Anfertigung und Analyse von vergrößerten TEM-Positiven verringert werden.

Zur Berechnung von Größen- und Formverteilungen wurden die an den Einzelobjekten gemessenen Werte X_i aufsummiert, der Mittelwert $\bar{X} = n^{-1} \sum_{i=1}^n X_i$ und die Standardabweichung $s = \sqrt{(n-1)^{-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$ gebildet. Die Menge der für jede Verteilung ausgewerteten Objekte beträgt etwa $150 \leq n \leq 1500$.

2.2.6 Analyse von Partikelgrößen- und -formverteilungen

In der Abb. 2.10 sind die TEM-Aufnahmen mehrerer Proben einer Plasmapolymer-Silber-Compositschicht (Schicht V) gezeigt. Die Proben wurden an unterschiedlichen Substratstellen entnommen und haben von (a) nach (f) einen kontinuierlich sinkenden Füllfaktor. Die Proben zeigen den Übergang vom MST 2B (a) über MST 3A (b) zum MST 3B (c-f). Darüber hinaus sind jedoch Unterschiede in Größe und Gestalt der eingelagerten Silberpartikel zwischen allen Proben zu erkennen. Die Ergebnisse der Partikelgrößen- und -formanalysen sind in Abb. 2.11 und Tab. 2.1 zusammengestellt.

Der sinkende Füllfaktor der Proben (b) bis (f) ist begleitet von einer kontinuierlichen Verringerung der mittleren Partikelgröße von $\bar{D} = 30$ nm bis $\bar{D} = 6.2$ nm und einer schmäler werdenden Größenverteilung. Probe (a) hat eine Mikrostruktur im Percolationsbereich (MST 2B), der durch die Bildung zusammenhängender Silberbereiche gekennzeichnet ist, zwischen denen kleine Partikel verbleiben. Für das Ensemble dieser Partikel wird eine geringere mittlere Partikelgröße als für Probe (b) ermittelt.

Für die Proben (b) bis (f) folgt die Veränderung der Partikelform der geringer werdenden mittleren Partikelgröße. Mit deren Abnehmen erfolgen eine Annäherung der mittleren Partikel- an die Kreisform (Zunahme des mittleren Formfaktors (\bar{S})) und eine Vereinheitlichung der unterschiedlichen Formen der Partikel einer Probe (geringere Breite der Verteilung). Ausführlichere Diskussionen zur Größen-Formfaktor-Abhängigkeit und eine Korrelation zu den optischen Schichteigenschaften erfolgen in [28].

Umfangreiche Untersuchungen zu Größenverteilungen von Metallpartikeln im Nanometerbereich, hergestellt durch Verdampfung im Inertgas (Ar, 50 ... 500 Pa), werden in [21] beschrieben. Aus statistischen Überlegungen zu Keimbildung und Partikelwachstum wird eine Normalverteilung des Logarithmus des Partikeldurchmessers abgeleitet und

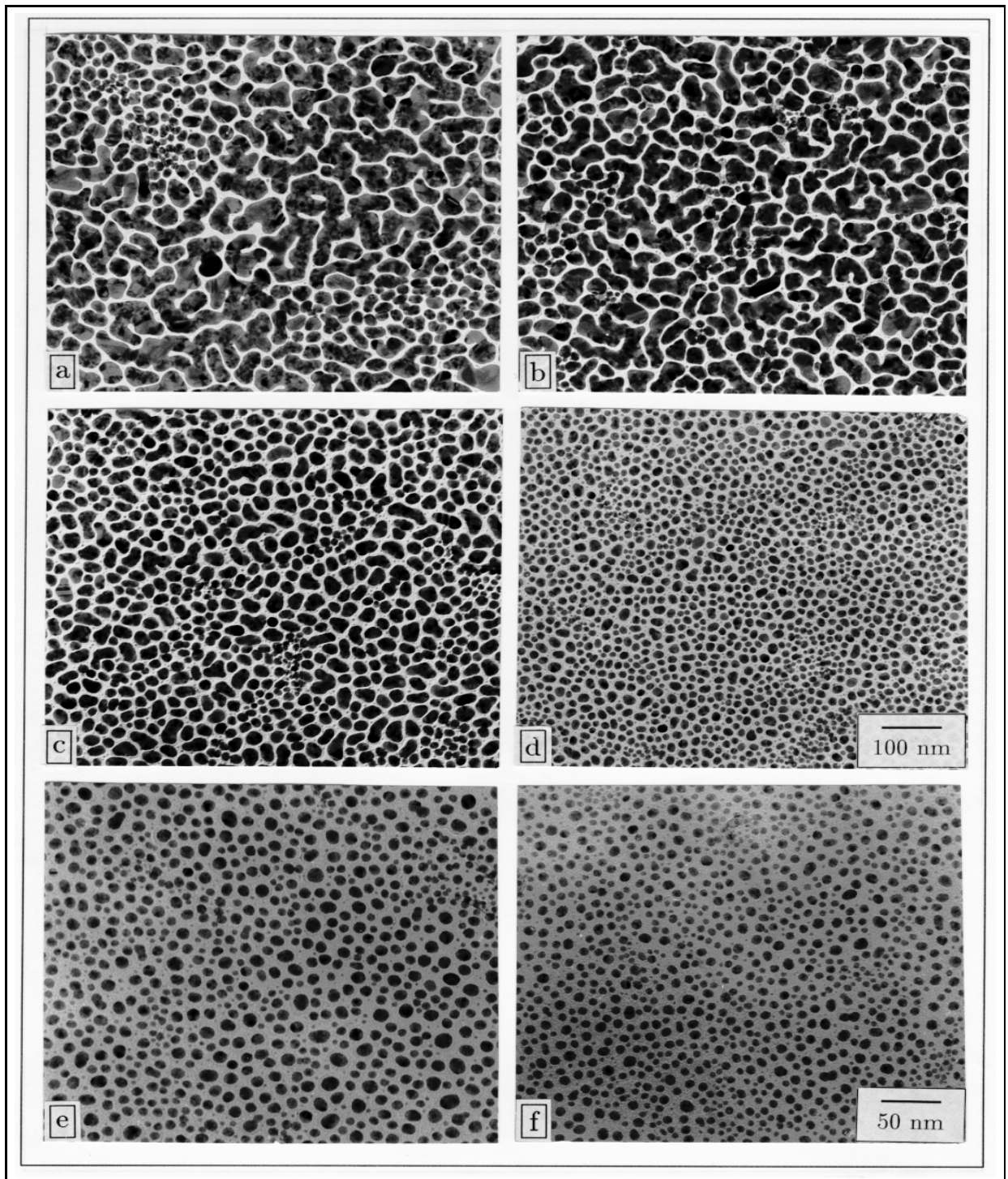


Abbildung 2.10: TEM-Aufnahmen einer Plasmapolymer-Silber-Compositschicht mit kontinuierlich sinkendem Füllfaktor von Probe (a) bis Probe (f)

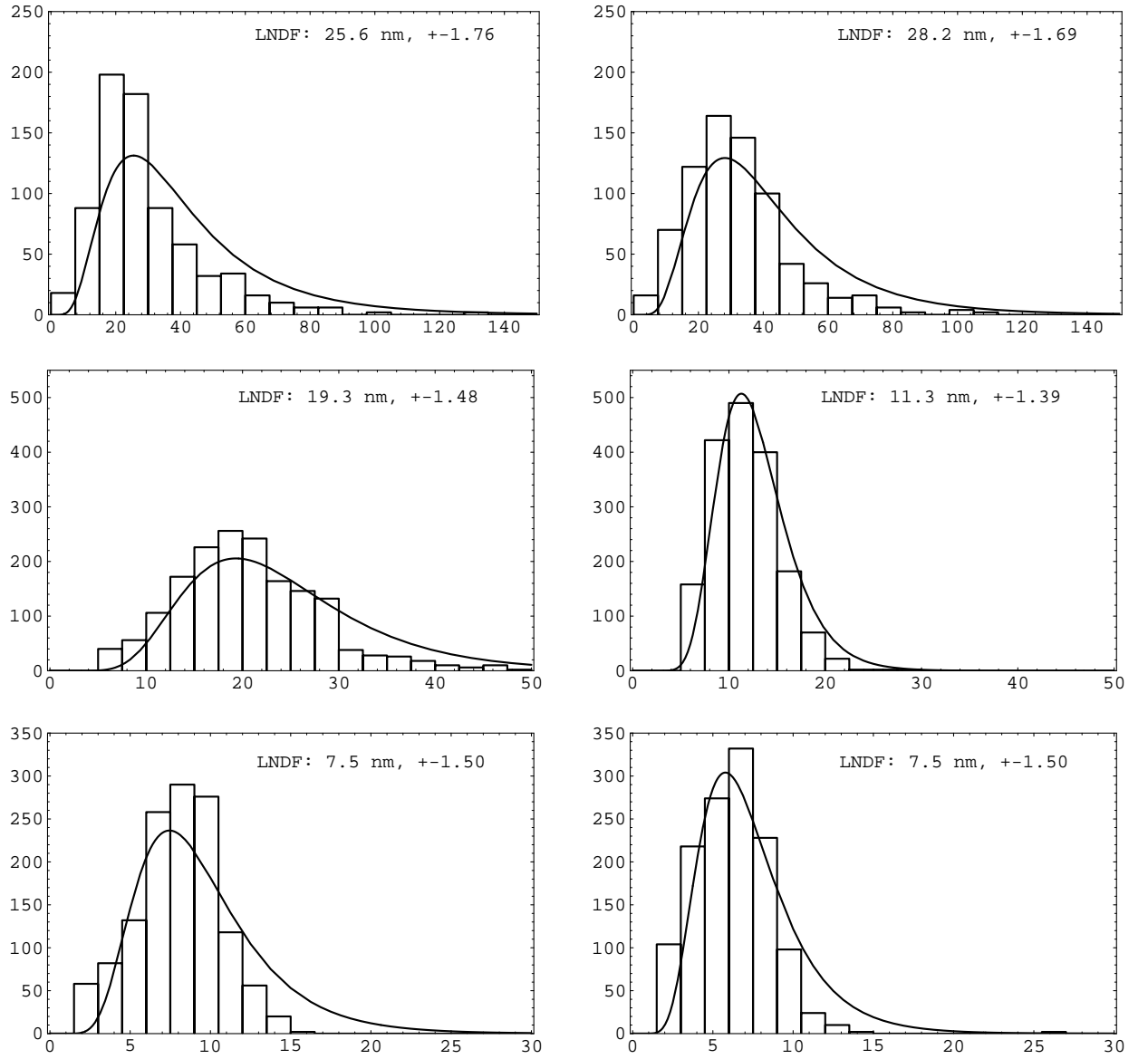


Abbildung 2.11: Analyse der Partikelgrößenverteilung und zugehörige Logarithmische Normalverteilungsfunktion, TEM-Aufnahmen vorhergehende Abbildung

zur Beschreibung der Partikelgröße die *Logarithmische Normalverteilungsfunktion* $f_{LN}(D)$ (LNDF) verwendet:

$$f_{LN}(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_{LN}} \exp \left[-\frac{(\ln D - \ln \bar{D}_{LN})^2}{2 \ln^2 \sigma_{LN}} \right] \quad (2.1)$$

Probe	$\bar{D} \pm dD$ (nm)	$\bar{S} \pm dS$	Probe	$\bar{D} \pm dD$ (nm)	$\bar{S} \pm dS$
(a)	30.0 ± 19.5	0.56 ± 0.20	(b)	32.0 ± 16.2	0.58 ± 0.19
(c)	20.8 ± 8.0	0.70 ± 0.16	(d)	11.8 ± 3.5	0.79 ± 0.12
(e)	8.0 ± 2.7	0.86 ± 0.10	(f)	6.3 ± 2.4	0.87 ± 0.10

Tabelle 2.1: Ergebnisse der Partikelgrößen- und -formanalyse an verschiedenen Proben einer Plasmapolymer-Silber-Compositschicht

Die Parameter $\ln \bar{D}_{LN}$ und $\ln \sigma_{LN}$ ergeben sich aus:

$$\ln \bar{D}_{LN} = \frac{\sum_{i=1}^m n_i \ln D_i}{\sum_{i=1}^m n_i} \quad (2.2)$$

$$\ln \sigma_{LN} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (n_i (\ln D_i - \ln \bar{D}_{LN})^2)}{\sum_{i=1}^m n_i}} \quad (2.3)$$

Die Partikelgröße wird dabei über den Durchmesser D bei der Annahme einer kreisförmigen Partikelform bestimmt. Informationen zur Partikelgestalt werden dabei nicht verwendet. Das Maß ist wenig empfindlich für unregelmäßig geformte polykristalline Partikel, so daß die Untersuchungen auf Partikelensemble mit durchschnittlichen Größen < 10 nm beschränkt wurden. Die Gestalt dieser Partikel ist bei Herstellung nach GRANQVIST nahezu kugelförmig. Bei der Partikelherstellung durch Verdampfung in der Inertgas-Atmosphäre (Metalle: Al, Mg, Zn, Sn) wird $1.36 < \sigma_{LN} < 1.60$ angegeben. Im Unterschied dazu werden bei Vakuum-Verdampfung mit Schichtabscheidung auf C- oder SiO-Substraten (Metalle: Ag, Au, Fe) Werte von $1.22 < \sigma_{LN} < 1.34$ angegeben.

Die für verschiedene Proben einer Plasmapolymer-Silber-Compositschicht ermittelten logarithmischen Normalverteilungen und Größenverteilungshistogramme sind in Abb. 2.11 zusammengefaßt (zugehörige TEM-Abb. 2.10).

Die Form der polykristallinen Silberpartikel ist bei den Proben (a) bis (b) jedoch stark durch die einzelnen Kristalldomänen bestimmt und entspricht nicht den in [21] getroffenen Voraussetzungen zur statistischen Herleitung der LNDF. Die breite Partikelgrößenverteilung der Proben a und b wird durch Werte von $\sigma_{LN} > 1.6$ wiedergegeben und ist nicht mit den Referenzwerten vergleichbar.

Für die Proben (c) bis (f) der MST 3A und MST 3B werden die Werte $1.34 < \sigma_{LN} < 1.50$ bestimmt. Diese Werte sind größer als die oben genannten Referenzwerte. Die Unterschiede sind mit den verschiedenen Herstellungsbedingungen und der Wahl unterschiedlicher Substrate erklärbar.

Die Analyse der Partikelverteilung in Plasmapolymer-Metall-Compositschichten zeigt mit sinkendem Füllfaktor von Probe (a) zu (d) zunächst ein sinkendes σ_{LN} , für die Proben (e) und (f) jedoch ein größer werdendes σ_{LN} . Dieser Anstieg kann auf den Wechsel zu einer anderen TEM-Vergrößerung der analysierten Vorlagen zurückgeführt werden, mit dem Probleme bei der exakten Vermessung kleiner Objekte verbunden sind.

In der Literatur wird die LNDF zur Analyse von Partikelgrößenverteilungen an unterschiedlichsten Systemen verwendet. Für Goldpartikel auf Polystyrol (thermische Verdampfung) werden nach einer thermischen Ausheizung Werte von ($D_{LN} = 10.2, \sigma_{LN} = 1.31$) gefunden [41]. Größenanalysen von Metallpartikeln, die durch Sputtern hergestellt wurden, führen zu deutlich höheren Werten bis $\sigma_{LN} = 2.2$ [23, 42].

Der Einsatz der LNDF ist zur Beschreibung von Partikelgrößenverteilungen nur bei geringen Unterschieden in den Herstellungsbedingungen möglich. Da Abweichungen der Partikelgestalt von der Kugelform nicht berücksichtigt werden, muß die Anwendung auf Partikelsysteme mit einer geringen mittleren Partikelgröße beschränkt werden, bei denen diese Anforderungen an die Partikelgestalt gut erfüllt sind. Für Plasmapolymer-Silber-Compositschichten liegt diese bei $\bar{D} < 20$ nm und ist ausschließlich an Proben des MST 3B gegeben.

Kapitel 3

Thermisch und Laser-induzierte Veränderungen der Mikrostruktur und optischen Eigenschaften

Im Kapitel 2 wurden der Aufbau und die Mikrostruktur von Plasmapolymer-Metall-Compositschichten untersucht. Mit der Mikrostruktur der Compositschicht sind eng die optischen Eigenschaften des Schichtsystems verknüpft, so daß Änderungen der Mikrostruktur Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften haben. Die Messung von Transmission und Reflexion ist vom Ultraviolett(UV)- über den visuellen(VIS) zum nahen Infrarot(NIR)-Spektralbereich mit Spektrometern bei der Schichtabscheidung auf Quarzsubstraten möglich.

Messungen der optischen Eigenschaften von Plasmapolymer-Metall-Compositschichten waren auch nach langen Zeiträumen der Probenlagerung an Luft (> 12 Monate) bei Raumtemperatur reproduzierbar. Damit wird nach Abschluß der Präparation eine stabile Mikrostruktur der Compositschicht angenommen. Vorausgesetzt wird dabei der Aufbau des Schichtsystems nach Abb. 2.2 mit bedeckenden Plasmapolymer-schichten.

Diese Stabilität der Mikrostruktur motiviert deren künstliche Modifizierung. Dazu werden Prozesse initiiert, die bei Normalbedingungen energetisch nicht möglich sind oder extrem langsam verlaufen und in üblichen Zeiträumen nicht beobachtbar sind.

3.1 Veränderungen der Mikrostruktur

3.1.1 Mechanismen

Die Veränderungen der Mikrostruktur von Plasmapolymer-Metall-Compositschichten sind mit einer Reihe spezieller Prozesse verbunden. Diese sind Hauptgegenstand der in Kap. 5 und 6 beschriebenen *in situ* TEM-Untersuchungen und werden in Kap. 7 ausführlich diskutiert. Die Untersuchung dieser Prozesse ermöglichte das Verständnis der Mikrostrukturveränderungen. Vorab werden daher einige der wesentlichen physikalischen Prozesse skizziert.

Bei Raumtemperatur bestehen Plasmapolymer-Metall-Compositschichten aus den festen Bestandteilen Plasmapolymermatrix und den eingelagerten polykristallinen Metallpartikeln. Bei der Erwärmung der Probe werden zuerst *Rekristallisationsprozesse* aktiviert, die zunächst mit Strukturveränderungen im Inneren der einzelnen Metallpartikel verbunden sind. Sind geschlossene Bereiche in der Metallschicht vorhanden (MST 1 bis 2B), ist deren Aufreißen durch eine mit der fortschreitenden Rekristallisation verbundene Umlagerung möglich. Parallel kann bei der Temperaturerhöhung die *Glasübergangstemperatur* der Plasmapolymermatrix T_m erreicht werden. Diese ist mit einer wesentlich verringerten Viskosität der zuvor hart-elastischen Matrix verbunden. Damit wird die Bewegung einzelner eingelagerter Metallpartikel ermöglicht. Die gegenseitige Berührung von Metallpartikeln als Folge dieser Bewegung kann zu deren *Koaleszenz* führen. Im Ergebnis entsteht aus mindestens zwei verschiedenen ein größerer Partikel. Die Koaleszenzprozesse führen daher zu einer Verringerung der Anzahl der eingelagerten Partikel.

Erfolgt die Probenuntersuchung nicht *in situ*, wird häufig nur die durch Koaleszenz bestimmte Mikrostruktur nach Abschluß der Veränderungen beobachtet, während die vorhergegangenen Zwischenschritte nicht mehr nachweisbar sind.

3.1.2 Thermische Ausheizung

Die einfachste Möglichkeit der Aktivierung von Mikrostrukturveränderungen ist die Zufuhr von Energie durch ein thermisches Verfahren. Die Plasmapolymer-Metall-Compositschichten wurden dazu zunächst auf ihren Substraten belassen und auf einer heizbaren Unterlage in einem Vakuumrezipienten platziert. Die Ausheizung wurde nach Erreichen von HV-Bedingungen (< 0.1 Pa) gestartet, die Temperatur über ein Thermoelement PT 100 auf der geheizten Unterlage kontrolliert. Die Heizleistung wurde während des Aufheizens bis zum Erreichen der Endtemperatur konstant gehalten und

danach verringert. Auf diese Weise wurden Endtemperaturen bis 610 K erreicht und Tempervorgänge über mehrere Stunden realisiert. Die Abkühlung der Proben erfolgte nach Abschalten der Heizung im HV ohne zusätzliche Kühlmechanismen über einen Zeitraum von mehreren Stunden.

Plasmapolymer-Silber-Compositschichten, die sich auf transparenten Quarzsubstraten befanden und über 450 K ausgeheizt wurden, zeigten nach dem Tempern eine bereits visuell feststellbare Farbänderung. Da die charakteristische Färbung der Schichten mit den optischen Eigenschaften der eingelagerten kleinen Metallpartikel verbunden ist, war damit ein Indiz für thermisch induzierte Mikrostrukturveränderungen gegeben.

Die elektronenmikroskopische Untersuchung der Mikrostrukturveränderungen erfolgte zunächst über den Vergleich der Mikrostruktur nach der Probenpräparation und nach der externen Temperung im HV. Dabei war es nicht möglich, nach dem Tempern exakt den zuerst beobachteten Probenausschnitt ein zweites Mal zu beobachten.

Die Abb. 3.1 (linke Spalte) zeigt die TEM-Aufnahmen verschiedener Proben einer Plasmapolymer-Silber-Compositschicht (Schicht VI) der MST 2B bis 1B nach der Herstellung. In einer Zeile sind Proben gleichen Füllfaktors nach Herstellung und nach thermischer Ausheizung bis 450 K gegenübergestellt, der Füllfaktor sinkt dabei kontinuierlich von Abb. 3.1 (a) bis (g). Durch optische Bildverarbeitung wurden die Partikelgrößen- und -formverteilungen der Proben analysiert, die Ergebnisse sind in den Histogrammen der Abb. 3.2 und Tab. 3.1 zusammengefaßt.

Für die Proben des MST 3 (c,e,g) nimmt die mittlere Partikelgröße \bar{D} mit sinkendem Füllfaktor kontinuierlich ab. Der Vergleich der Proben vor und nach der thermischen Ausheizung zeigt eine signifikante Zunahme der mittleren Partikelgröße, eine Verringerung der Partikelanzahl und einen gesunkenen Flächenfüllfaktor F_{Fl} . Diese Veränderungen sind durch Koaleszenz erklärbar, bei der mehrere Partikel miteinander verschmelzen können (vgl. Abs. 7.3.4). Die Verringerung des Flächenfüllfaktors wird mit einer zunehmenden vertikalen Dicke der Partikel nach der Koaleszenz erklärbar. Die Proben zeigen außerdem nach der thermischen Ausheizung eine Zunahme des mittleren Formfaktors \bar{S} und eine schmalere Verteilungsfunktion. Nach der thermischen Ausheizung wird an Probe (a) ein Übergang vom MST 2B zu voneinander getrennten Einzelpartikeln beobachtet.

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen haben die Veränderungen der in der Compositschicht eingelagerten Silberpartikel gezeigt. Die während des Temperns erreichte Temperatur von 450 K ist jedoch auch kritisch für das Initiieren von chemischen Prozessen wie zusätzlichem crosslinking oder Dekompositionsvorgängen an Plasmapolymeren und damit Veränderungen des Aufbaus des gesamten Schichtsystems. Im Elektronenmikroskop sind diese Veränderungen in der nichtkristallinen Plasmapolymermatrix ohne spezielle

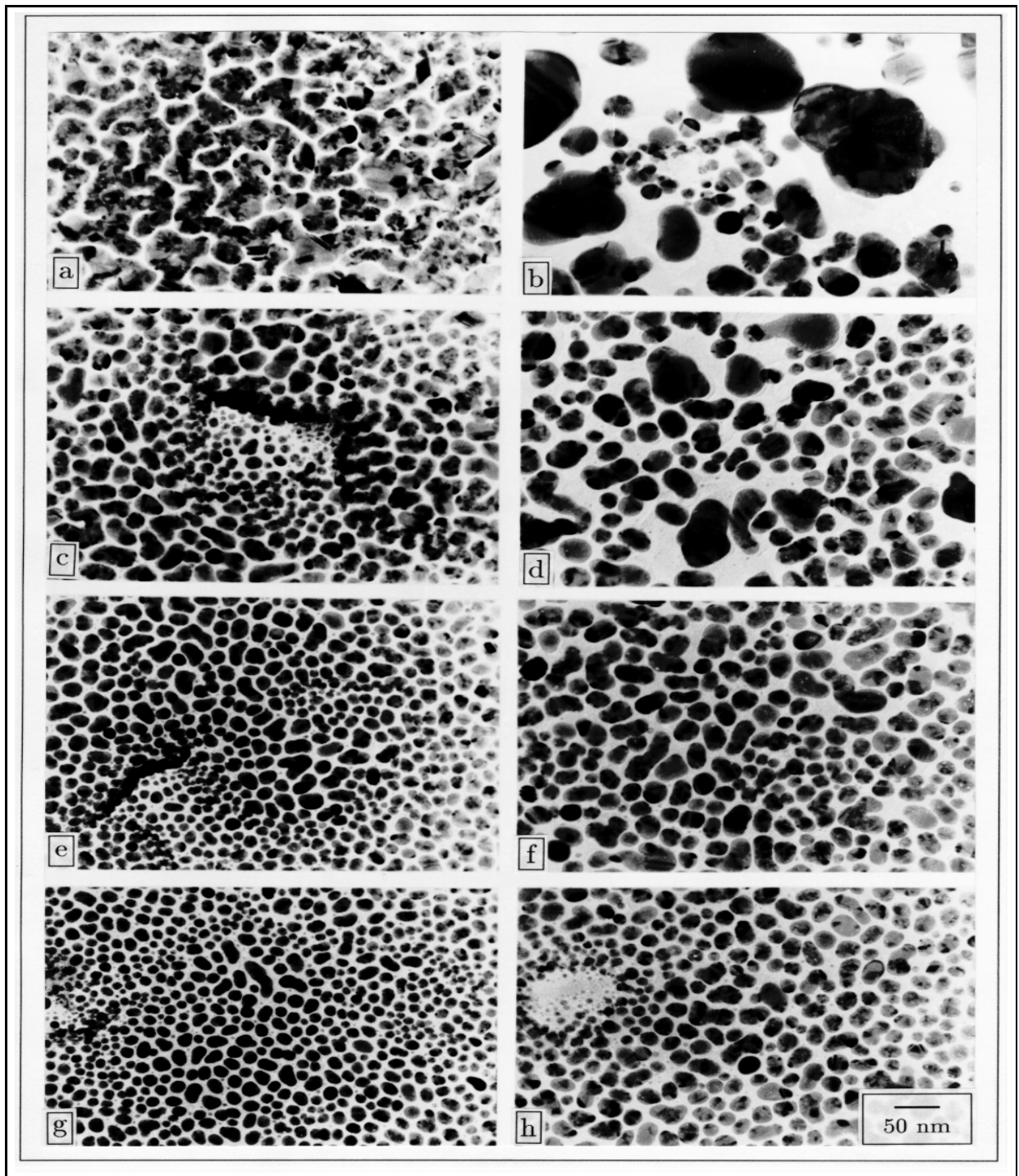


Abbildung 3.1: TEM-Aufnahmen von vier Proben unterschiedlichen Füllfaktors einer Plasmapolymersilber-Compositschicht nach der Herstellung (linke Spalte) und nach dem Tempern bis 450 K (rechte Spalte), der Füllfaktor sinkt kontinuierlich von (a) bis (g)

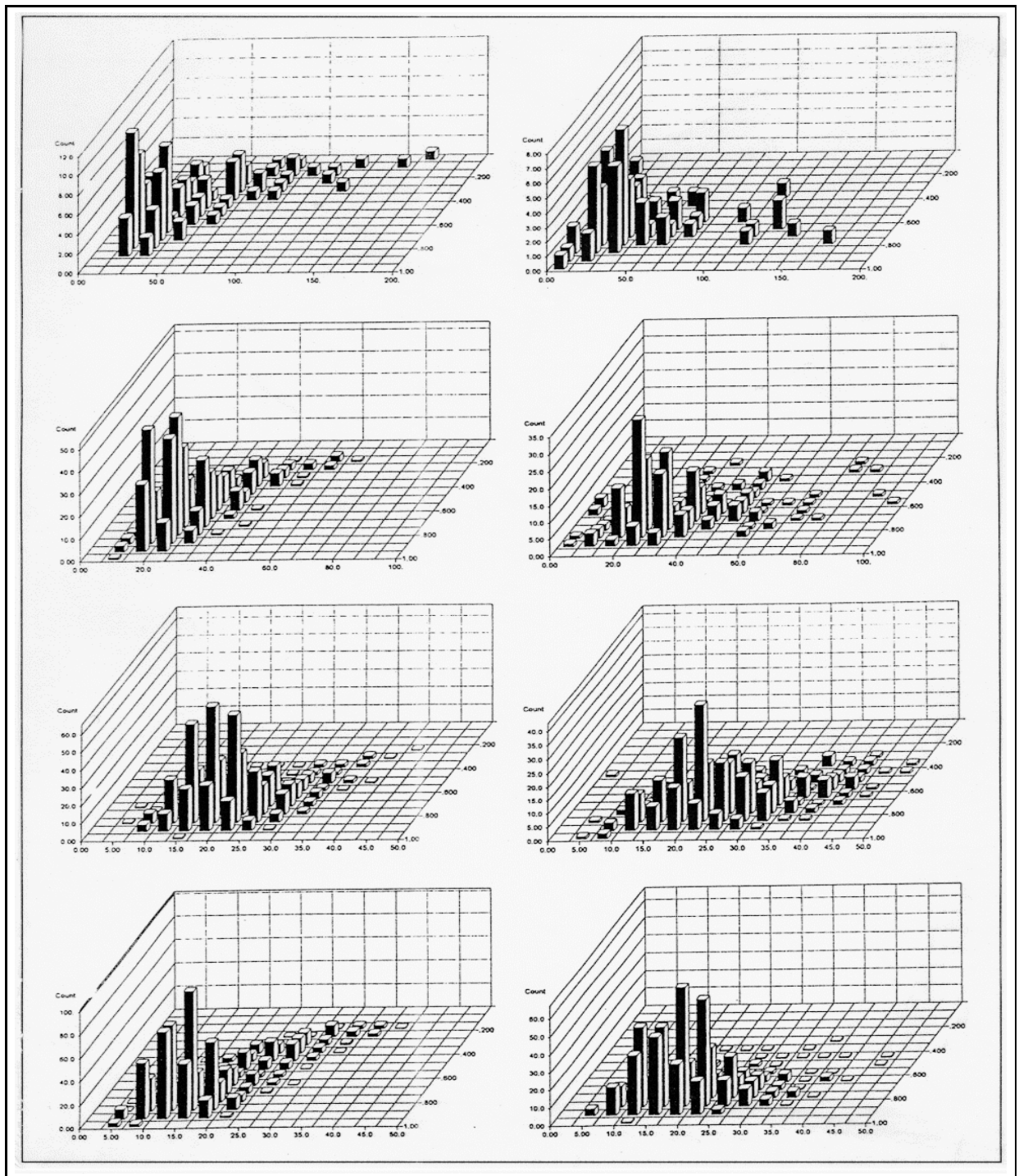


Abbildung 3.2: Analyse der Partikelgrößen- und Formverteilung von 4 Proben einer Plasmapolymersilber-Compositschicht nach Herstellung (links) und Tempern bis 450 K, TEM-Aufnahmen vorhergehende Abb.

Probe	$\bar{D} \pm dD$	$\bar{S} \pm dS$	F_{FI}	Probe	$\bar{D} \pm dD$	$\bar{S} \pm dS$	F_{FI}
(a)	46.0 ± 38.8	0.52 ± 0.22	0.89	(b)	41.6 ± 33.0	0.70 ± 0.13	0.32
(c)	25.6 ± 8.2	0.68 ± 0.17	0.91	(d)	31.6 ± 14.8	0.72 ± 0.13	0.73
(e)	20.1 ± 5.6	0.76 ± 0.12	0.76	(f)	24.6 ± 8.4	0.75 ± 0.13	0.51
(g)	16.1 ± 5.7	0.73 ± 0.19	0.80	(h)	18.8 ± 6.5	0.80 ± 0.10	0.61

Tabelle 3.1: Partikelgrößen- und -formanalyse an verschiedenen Proben einer Plasmapolymer-Silber-Compositschicht nach der Herstellung und nach einer thermischen Ausheizung bis 450 K

Verfahren nicht nachweisbar [43]. Der Schichtaufbau nach dem Tempern wurde daher mittels Photoelektronenspektroskopie untersucht.

Abb. 3.3 zeigt stellvertretend die XPS-Spektren zweier Proben einer Plasmapolymer-Gold-Compositschicht (Schicht II) mit verschiedenen Füllfaktoren nach der Herstellung und nach der thermischen Ausheizung bis 450 K. Der Aufbau des Mehrlagensystems war nach der Herstellung trotz unterschiedlicher Füllfaktoren für beide Proben identisch (vgl. Präparation von Proben mit unterschiedlichem Füllfaktor, Abs. 2.1.2).

Der Verlauf der detektierten Signale beim Absputtern nach der thermischen Ausheizung ist nicht prinzipiell verändert und zeigt die Erhaltung des Mehrlagensystems. Veränderte Sputterzeiten für die Plasmapolymergrund- und Deckschicht können auf die thermische Initiierung von chemischen Veränderungen im Plasmapolymer hinweisen, die zu veränderten Sputterraten führen.

3.1.3 Laser-Bestrahlung

Die thermische Ausheizung eröffnete die Möglichkeit, die Mikrostruktur der Proben unabhängig vom Herstellungsprozeß zu verändern. Die Ausheizung im beschriebenen Regime führt jedoch zur flächenhaften Modifizierung der gesamten Probe und stellt einen zeitaufwendigen Prozeß dar. Die Verwendung eines Lasers zur lokalen Erwärmung der Probe gestattet im Gegensatz dazu die Deposition größerer Energiemengen in kürzeren Zeiten und bietet die Möglichkeit, den Ort des Energieeintrages lateral aufzulösen. Die monochromatische Strahlung des Lasers ermöglicht zudem durch die Wahl einer geeigneten Wellenlänge im absorbierenden Spektralbereich der Probe, die Effizienz der Probenerwärmung zu beeinflussen.

Für polymere Materialien existieren bereits eine Reihe von Verfahren zur direkten Laser-Ablation bzw. zum Ätzen feiner Strukturen auf Grundlage der optischen Absorption

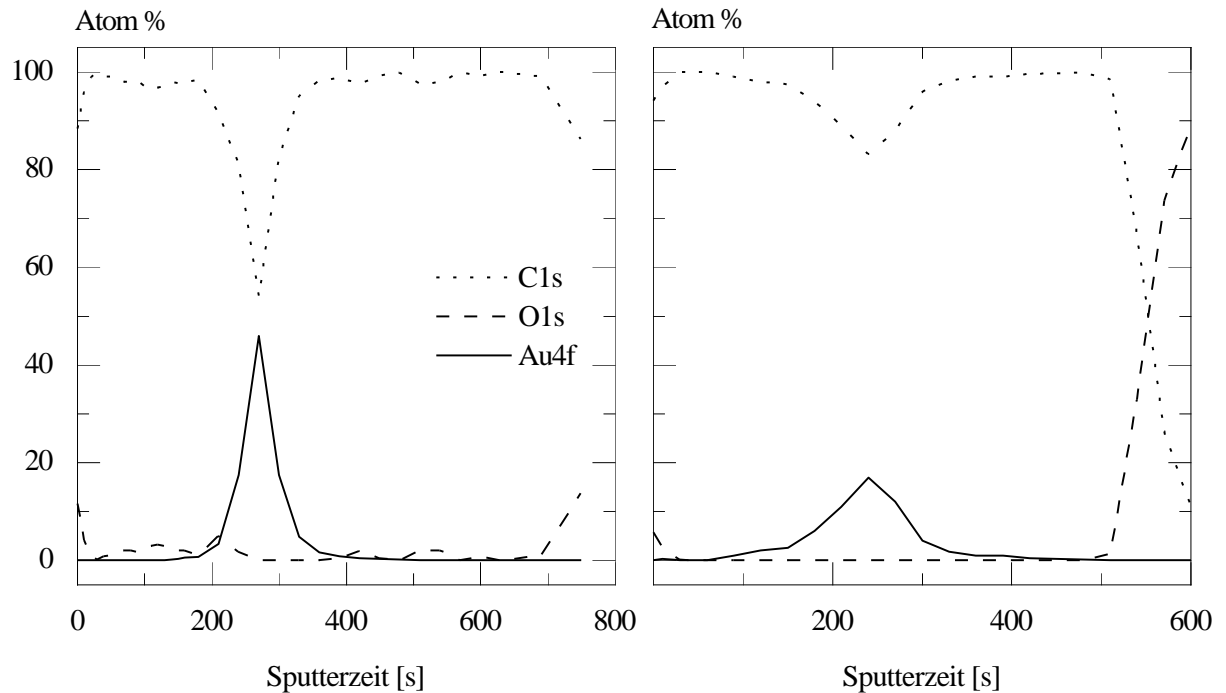


Abbildung 3.3: XPS-Tiefenprofile von unterschiedlichen Proben einer Plasmapolymers-Gold-Compositschicht nach der Herstellung (links) und nach thermischer Ausheizung bis 450 K (rechts)

im UV-Bereich. Dabei wurden PMMA [44], PI [44] und PPTFE [45] direkt abgetragen. Außerdem wurde für PPTFE-Schichten mit eingelagerten Au-Partikeln ein schnellerer und bei geringeren Temperaturen einsetzender Abtrag nachgewiesen [46]. Modellvorstellungen der Zerstörung von Polymeren durch Laserstrahlung existieren mit der Annahme von direktem photochemischen *bond-breaking* und der thermischen Zersetzung durch lokale Aufheizung in Abhängigkeit von der verwendeten Laser-Wellenlänge [47].

Im Gegensatz dazu sollten bei der Modifizierung von Plasmapolymers-Metall-Compositschichten die bedeckenden Plasmapolymerschichten nach Möglichkeit erhalten bleiben. Die Experimente wurden daher mit einem Nd:YAG-Laser (1064nm) im cw-Mode durchgeführt, der in einem Bereich geringer optischer Absorption des Plasmapolymers (vgl. Abs. 3.2.2) arbeitet. Der Strahl wurde einheitlich auf 100 μm Durchmesser fokussiert, eine Variation der deponierten Leistung erfolgte über die Regelung der Laser-Leistung und eine Bewegung der Probe gegenüber dem Laserstrahl mit variablen Geschwindigkeiten. Extremfälle sind erreichbar durch sehr hohen Energieeintrag in Verbindung mit unmittelbarer Dekomposition der Plasmapolymersmatrix sowie durch geringen Eintrag von

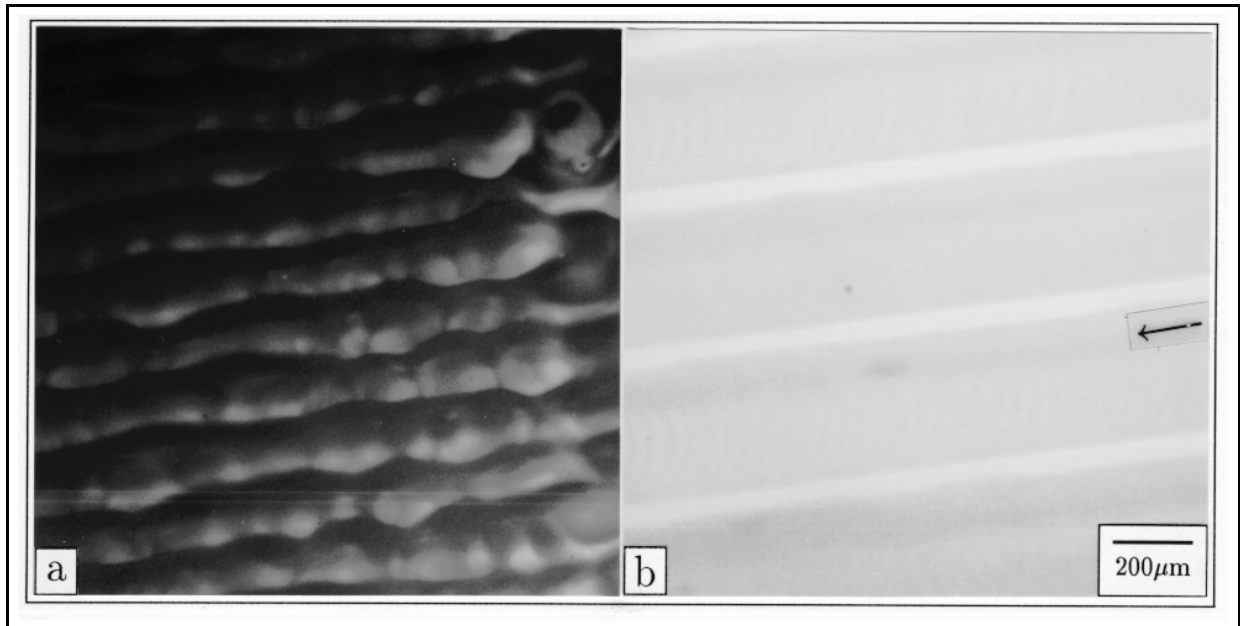


Abbildung 3.4: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Plasmapolymer-Metall-Compositschichten nach Laser-Bestrahlungen verschiedener Intensität, (a) eingelagerte Cu-Partikel, (b) eingelagerte Ag-Partikel

Energie mit geringer Erwärmung, die nicht zu Mikrostrukturveränderungen der Proben führt.

Die minimal notwendigen Leistungsdichten q_{\min} , um das Zentrum des bestrahlten Probenbereiches mit einem Laser im cw-Betrieb auf die Schmelztemperatur zu erwärmen, werden bei einem Strahldurchmesser von $d = 100 \mu m$ mit $q_{\min, Ag} = 0.81 \text{ MWcm}^{-2}$, $q_{\min, Au} = 0.66 \text{ MWcm}^{-2}$ und $q_{\min, Cu} = 0.84 \text{ MWcm}^{-2}$ angegeben [48]. Die Arbeit mit Laser-Leistungen von 1 bis 8.6 W bei einem Strahldurchmesser von $100 \mu m$ entspricht Leistungsdichten von $0.02 < q < 0.11 \text{ MWcm}^{-2}$ und liegt deutlich unter den Werten zum Erreichen der Schmelztemperatur im kompakten Material. Kompaktes Material bedeutet in diesem Zusammenhang eine vollständige Absorption der Energie des einfallenden Strahles im Probenvolumen. Zusätzlich haben Plasmapolymer-Metall-Compositschichten auf Grund ihrer geringen Gesamtschichtdicke eine nicht verschwindende Transmission bei der Wellenlänge der verwendeten Laserstrahlung und absorbieren damit nur einen Teil der eingestrahnten Energie. Temperaturerhöhungen in der Compositschicht bis auf die Schmelztemperaturen T_s der eingelagerten Metalle werden daher ausgeschlossen.

Während der Bestrahlung wurden die Proben auf einem x-y-geführten Probentisch linienförmig gegenüber dem Strahl bewegt. Damit wurden Probengebiete mit Abmessungen

bis zu $10 \times 30 \text{ mm}$ bestrahlt. Die Größe des bestrahlten Gebietes ist die Voraussetzung zur optischen Untersuchung der Modifizierung bei unterschiedlichen Mikrostrukturtypen. In Abb. 3.4 sind die Veränderungen in der lichtmikroskopischen Abbildung gezeigt, in Abb. (a) an einer Plasmapolymer-Kupfer-Compositschicht (Schicht VII). Die sichtbaren Linien entstanden durch die Bewegung der Probe gegenüber dem Laser. Der Linienabstand zwischen den einzelnen Bewegungen der Probe wurde so eingestellt, daß die modifizierten Probenbereiche aneinander grenzen und kein unmodifizierter Bereich verbleibt. Diese Methode ermöglicht die optische Messungen am lasermodifizierten Probenbereich mit dem Spektralphotometer ¹, dessen Meßstrahl nicht auf die geringe Breite des lasermodifizierten Probenbereiches fokussierbar ist.

In Abb. 3.4 (b) ist die lichtmikroskopische Aufnahme eines Laser-bestrahlten Probenbereiches einer Plasmapolymer-Silber-Compositschicht (Schicht VIII) gegenübergestellt. Der Linienabstand zwischen den einzelnen Probenbewegungen ist soweit erhöht, daß modifizierter (breite Streifen) und unveränderter Probenbereich unterschieden werden können. Der angegebene Pfeil kennzeichnet die Bewegungsrichtung des Laserstrahles.

Innerhalb der bestrahlten Linien sind in gleichmäßigen Abständen bogenförmige Strukturen aufzulösen. Diese Entstehung dieser Strukturen wird mit dem kurzzeitigen, lokalen Schmelzen der Plasmapolymermatrix während der Exposition des Laserstrahles und der sofortigen Erstarrung beim Verlassen des Probenortes erklärt (*surface rippling* [49], [50]) und durch das Quarzsubstrat mit geringer Wärmeleitfähigkeit begünstigt. Wird die Probe mit einem Schrittmotor bewegt, bleibt der Strahl zwischen zwei Steps an einem Probenort stehen und führt in einem kreisförmigen Gebiet zum Schmelzen der Plasmapolymermatrix. Ist die Schrittweite geringer als dessen Durchmesser, wird das Gebiet nach dem nächsten Step nicht vollständig verlassen und erstarrt nur zu einem Teil. Dieser liegt entgegen der Bewegungsrichtung des Laserstrahles und ist im Bild sichtbar.

Die TEM-Aufnahmen in Abb. 3.5 zeigen die zwei Proben einer Plasmapolymer-Silber-Compositschicht (Schicht IX) verschiedener MST nach der Herstellung (links) und nach der Laserbestrahlung (rechts) bei einer Leistung von 8.6 W. Die Probe (oben) zeigt einen Übergang von MST 1 zu einer Mikrostruktur oberhalb der Percolationsschwelle f_p mit einem wesentlich geringeren Flächenfüllfaktor von $F_A = 0.55$ (Abb. b). Die Verringerung des Flächenfüllfaktors (nach der Herstellung $F_A = 0.80$, Abb. a) durch die Laserbestrahlung wird möglich durch Prozesse zur Umlagerung des Silbers innerhalb der Compositschicht.

Bei der Erhaltung von Plasmapolymergrund- und Deckschicht muss eine unveränderte Silbermenge weiterhin im Schichtsystem enthalten sein. Bei verringertem Flächenfüllfaktor

¹Shimadzu UV-3101 PC

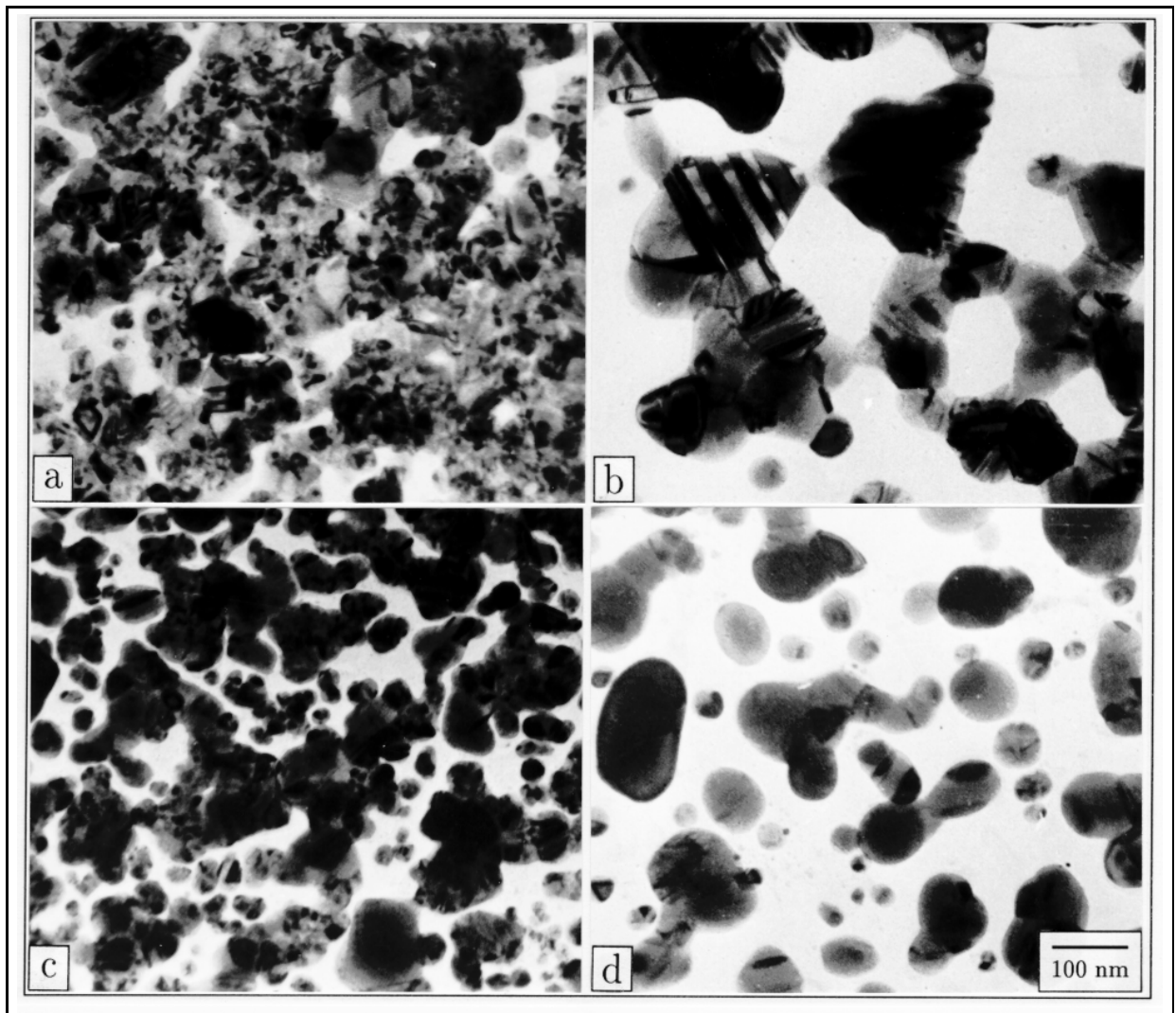


Abbildung 3.5: TEM-Aufnahmen von Proben einer Plasmapolymer-Silber-Compositschicht nach der Herstellung (links) und nach der Laser-Bestrahlung (rechts)

F_{fl} wird dies durch eine Zunahme der vertikalen Dicke der Compositschicht möglich. Eine gleichartige Abnahme des Flächenfüllfaktors zeigen die Abb. c mit ($F_{\text{fl}} = 0.70$) nach der Herstellung und (d) mit $F_{\text{fl}} = 0.45$ nach der Laser-Bestrahlung. Damit verbunden ist ein Übergang vom MST 2A zu voneinander getrennten Einzelpartikeln mit unregelmäßigen Formen ähnlich MST 3A. Die mittlere Größe der Einzelpartikel $\bar{D} = 64 \pm 52 \text{ nm}$ ist hier deutlich größer als bei diesen Proben.

Qualitativ vergleichbare Veränderungen kleiner Metallpartikel werden bei der Laser-

Bestrahlung von dünnen diskontinuierlichen Goldschichten auf der Oberfläche von PMMA [51] gefunden. Die Mikrostrukturveränderungen werden in diesem Fall ausschließlich auf die Aktivierung von Oberflächendiffusion an den nicht vollständig eingebetteten Partikeln zurückgeführt. Die Laser-Bestrahlung von Goldpartikeln in einer plasmapolymersierten Fluor-Kohlenstoff-Matrix (PPFC) mit Dekomposition der Matrix durch die Bestrahlung wurde von COMITA [4] vorgestellt. Die vor der Bestrahlung in der Matrix vertikal verteilten Partikel sammeln sich nach der weitgehenden Zersetzung der Matrix in einer Schicht verringerter Dicke. Dabei werden Koaleszenz der Goldpartikel und eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet.

Die *in situ* TEM-Untersuchungen der Compositischichten werden die Beteiligung weiterer Prozesse an den Mikrostrukturveränderungen von Plasmapolymers-Metall-Compositischichten zeigen. Thermische und Laser-induzierte Mikrostrukturveränderungen ermöglichen jedoch die verhältnismäßig unkomplizierte Modifizierung hinreichend großer Probengebiete zur Untersuchung der optischen Schichteigenschaften. Aus diesen können alternativ zur XPS-Messung Aussagen den Aufbau des Schichtsystems abgeleitet werden.

3.2 Veränderungen der optischen Eigenschaften

Die Präparation von Plasmapolymers-Metall-Compositischichten ermöglicht bei der Variation der Herstellungsparameter die Abscheidung von dünnen Schichten, die bereits visuell-optisch deutlich unterscheidbar sind. Zwischen den beiden Extremfällen von nahezu transparenten Schichten (Plasmapolymers, extrem geringer Füllfaktor) und metallisch glänzenden, undurchsichtigen Schichten (Einlagerung einer geschlossenen Metallschicht) existiert ein breites Spektrum von Proben unterschiedlicher Färbung. Unterschiede ergeben sich aus der Verwendung unterschiedlicher Metalle zur Einlagerung in die Compositischicht und den unterschiedliche Füllfaktoren der Proben. Änderungen der Färbung der Proben waren erste Indikatoren für extern induzierte Veränderungen in der Mikrostruktur von Plasmapolymers-Metall-Compositischichten (vgl. Abb. 3.4). Die Beschreibung der optischen Eigenschaften der Komponenten der Plasmapolymers-Metall-Compositischichten und des Einflusses der Mikrostruktur der Compositischicht auf die optischen Eigenschaften des Schichtsystems soll diese Effekte verständlich machen. Die Modellierung von Veränderungen optischer Eigenschaften erfolgt über die Variation von Modellparametern, die experimentell gefundene Mikrostrukturveränderungen beschreiben.

Die Diskussion erfolgt unter der Verwendung der komplexen Dielektrischen Funktion (DF) $\hat{\varepsilon}(\nu) = \varepsilon_1(\nu) + i\varepsilon_2(\nu)$. Diese Darstellung ist der Verwendung von Brechzahl $n(\nu)$ und Absorptionsindex $k(\nu)$ äquivalent. Der Zusammenhang besteht über $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$

und $\varepsilon_2 = 2nk$. In den optischen Messungen wurde der Spektralbereich UV/VIS/NIR ($50000 \dots 4000 \text{ cm}^{-1}$) untersucht.

3.2.1 Optische Eigenschaften von Metallen und kleinen Metallpartikeln

Die Dielektrische Funktion beschreibt allgemein das Verhalten eines Festkörpers bei der Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung verschiedener Frequenzen. Da mit der DF eine Antwort des Stoffes auf eine äußere Anregung beschrieben wird, wird die DF auch als *Response*-Funktion bezeichnet. In Metallen ist dabei die Anregung freier Leitungselektronen oder gebundener Rumpfelektronen möglich. Daher werden in der Darstellung der DF über die Suszeptibilität zwei verschiedene Beiträge unterschieden:

$$\varepsilon = \chi_{bo} + \chi_{fr} + 1 = \chi_{bo} + (\varepsilon_{\infty} - 1) + 1 \quad (3.1)$$

Der klassische Anteil der Wechselwirkung mit den Leitungselektronen $\chi_{fr} + 1$ kann durch die DRUDE-LORENTZ-SOMMERFELD-Theorie beschrieben werden und entspricht quantenmechanisch der Anregung von Intrabandübergängen. Klassisch werden die Leitungselektronen als ein frei bewegliches Elektronengas betrachtet, die Bewegungsgleichung 3.2 wird stellvertretend für ein einzelnes Elektron gelöst. Danach erfolgt der Übergang zu den Eigenschaften des bulk-Materials über die Betrachtung der Dichte der freien Elektronen n_e im Material.

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} = eE_0 \exp(i\omega t) \quad (3.2)$$

Die zunächst formale Einführung eines linearen Dämpfungsgliedes γ in Gl. 3.2 ergibt sich durch die Dämpfung der Elektronenbewegung durch Stoßprozesse im Realgitter. Dazu gehören Leer- und Zwischengitterplätze, Versetzungen, Korngrenzen und thermisch angeregte Phononen (Näheres in [52]). Das Elektron bewegt sich zwischen zwei Stößen mit einer mittleren Geschwindigkeit v_F um eine charakteristische Entfernung, die *mittlere freie Weglänge* l . Die dabei vergehende Zeit, die *Relaxationszeit* τ , ergibt sich aus $\tau^{-1} = \frac{v_F}{l}$ und entspricht über $\gamma = \tau^{-1}$ dem Dämpfungsglied. Auf Grund der Dämpfungsmechanismen wird γ auch als *Stoßfrequenz* bezeichnet.

Die Gleichung 3.2 kann mit einem einfachen Exponentialansatz für $x = x_0 \exp(-i\omega t)$ gelöst werden, das Ergebnis ist die Verschiebung x . Die Polarisation P ergibt sich daher aus $P = n_e e x$. Für isotrope Medien ($P \parallel E$) gilt

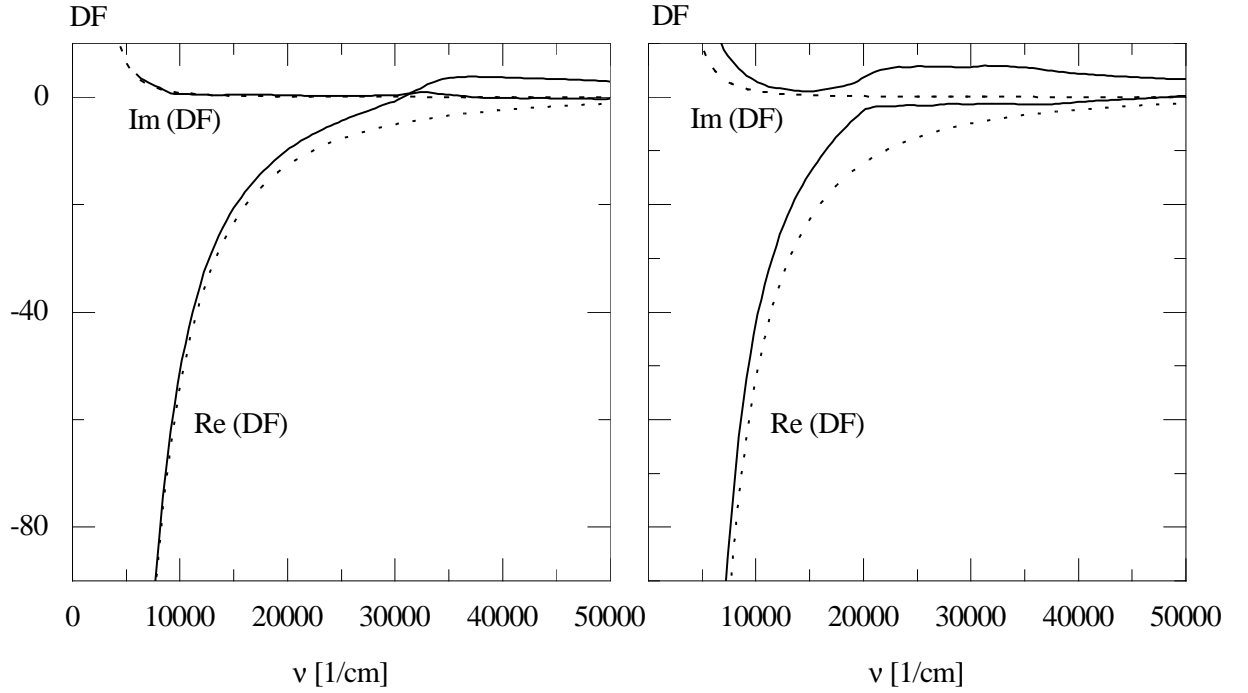


Abbildung 3.6: Komplexe Dielektrische Funktion von Silber (links) und Gold (rechts); Modellierung nach DRUDE (—) und Messwerte nach JOHNSON/CHRISTY (···)

$$\varepsilon = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E} \quad (3.3)$$

so daß sich unter Verwendung der Lösung $x = (eE)/(im\omega\gamma - m\omega^2)$ und bei Einführung der *Plasmafrequenz* $\omega_p^2 = (n_e e^2)/(\varepsilon_0 m)$ ergibt:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \quad (3.4)$$

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}; \varepsilon_2 = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (3.5)$$

Die Plasmafrequenzen ω_P geben die Frequenz der ungedämpften Eigenschwingungen des Elektronengases im kompakten Material an (*bulk plasmons*). Die Anregung der Eigenfrequenz führt bei fehlender Dämpfung zum Verschwinden von ε_1 . Unter Berücksichtigung der im realen Kristallgitter vorhandenen Dämpfung werden für $\omega_P/2\pi$ die Werte 74000 cm^{-1} für Silber und 73000 cm^{-1} für Gold angegeben. Die zugehörigen

Stoßfrequenzen betragen 145 cm^{-1} (Silber) und 215 cm^{-1} (Gold) [53]. Die experimentell bestimmten DF [54] zeigen jedoch einen Verlauf, der nicht mit den DRUDESchen Gleichungen 3.5 erklärbar ist. In Abb. 3.6 a sind die nach der Drude-Theorie modellierten den gemessenen DF gegenübergestellt. Im Realteil der gemessenen DF sind bei ca. 34000 cm^{-1} (Ag) und 21000 cm^{-1} (Au) Maxima zu erkennen.

Ursache ist die Anregung von gebundenen Elektronen, die in Metallen zu Übergängen von der Fermi-Fläche in das nächsthöhere freie Band oder von tiefer liegenden, besetzten Bändern bis zur Fermi-Fläche führt (Interbandübergänge) [55]. In der klassischen mathematischen Beschreibung erfolgt daher die Einführung einer bindenden Kraft. Für Silber (3.86 eV , 3.87 eV , 3.9 eV [56]) und Gold (2.38 eV , 2.45 eV [56]) werden Schwellenergien für die Anregung von Interbandübergängen im visuellen Bereich angegeben. Diese Anteile χ_{bo} werden in der Dielektrischen Funktion den Anteilen durch Intrabandübergänge der freien Elektronen überlagert.

Mit dem Übergang vom kompakten Material zu kleinen Partikeln, die in eine Matrix eingelagert sind, erfolgen zwei wesentliche Änderungen, die nach [56] unterschieden werden: Für sehr kleine Partikel mit $R \ll \lambda$ muß ein Übergang zu einer größenabhängigen DF erfolgen $\varepsilon(\omega) \rightarrow \varepsilon(\omega, R)$ (*intrinsischer* Größeneffekt); während für Partikel, deren Größe mit der Wellenlänge vergleichbar ist, Laufzeiteffekte in der klassischen elektrodynamischen Beschreibung bedeutsam werden.

Die veränderte Polarisierbarkeit bei einem Übergang vom bulk-Material zu einem kugelförmigen Metallpartikel in einer Plasmapolymermatrix ergibt sich aus:

$$\alpha = 4\pi\varepsilon_0 R^3 \frac{\varepsilon_{Me} - \varepsilon_{Pp}}{\varepsilon_{Me} + 2\varepsilon_{Pp}} \quad (3.6)$$

bei Verwendung von ε_{Me} für die DF des Metalles und ε_{Pp} für die DF des Plasmapolymers. Dabei enthält die Polarisierbarkeit α explizit eine Abhängigkeit vom Radius des Partikels (*extrinsischer* Größeneffekt). Die Entfernung zwischen den Metallpartikeln muß auf Grund der Lorentz-Feldannahme groß sein (Wechselwirkungsfreiheit). Eine Verallgemeinerung kann erfolgen für Partikel in der Form von Ellipsoiden mit voneinander verschiedenen Halbachsen R_x, R_y, R_z . Die unterschiedliche Ausrichtung gegenüber dem äußeren elektrischen Feld wird durch die Depolarisationsfaktoren L_1, L_2, L_3 erfaßt. Dabei gilt $\sum L_n = 1$.

$$\alpha = \frac{4\pi}{3} \varepsilon_0 R_x R_y R_z \sum \frac{\varepsilon_{Me} - \varepsilon_{Po}}{\varepsilon_{Po} + L_i(\varepsilon_{Me} - \varepsilon_{Po})} \quad (3.7)$$

Die Darstellung der Polarisierbarkeit kleiner Partikel in Form von Gl. 3.7 bildet außerdem den Ansatz für verschiedene Effektivmedienmodelle, vgl. Abs. 3.2.5.

Maxima der Polarisation ergeben sich für Gl. 3.6 bei der Bedingung $\varepsilon_{Me} + 2\varepsilon_{Pp} = 0$ bzw. bei einem Spezialfall von Gl. 3.7. Bei paralleler Ausrichtung der Ellipsoidhauptachsen zum elektrischen Feld liefert nur der zugehörige Depolarisationsfaktor L einen Beitrag, so daß $L\varepsilon_{Me} + (1 - L)\varepsilon_{Po} = 0$ ebenfalls ein Maximum der Polarisation bewirkt. Diese Maxima der Polarisation entsprechen der Resonanzanregung von Oberflächenplasmonen (*surface plasmons*) der Metallpartikel.

Die Oberflächenplasmonen von kleinen Silber- und Gold-Partikeln werden in den Transmissionsspektren als Minima im sichtbaren Bereich gefunden. Daher erfolgt die Bezeichnung *Plasmaresonanzabsorption*.

Die Polarisation von Metallpartikeln, die nicht der Größenbedingung $R \ll \lambda$ entsprechen, kann nicht mit der bisherigen, *quasistatischen* Betrachtung beschrieben werden. Zusätzlich zu der zeitlichen Abhängigkeit des elektromagnetischen Feldes muß bei größer werdenden Partikeln ($[56] \gg 10nm$) die ortsabhängige Änderung des elektrischen Feldes berücksichtigt werden. Die exakte Lösung dieses Problems erfolgt mit dem Ansatz durch die MIE-Theorie [57], [58]. Gegenüber der quasistatischen Lösung enthält die exakte Lösung nach der Mie-Theorie eine Summation über die Partialwellen der elektrischen und magnetischen Felder und berücksichtigt über die Dipolanregung hinaus Momente höherer Ordnung. Die Anwendung auf reale Systeme erfordert allerdings enormen rechentechnischen Aufwand ([56]). Eine numerisch verwendbare Lösung der Mie-Theorie für ein Ellipsoid wurde erst in jüngerer Vergangenheit vorgestellt und angewendet [59], [60].

Darüber hinaus existieren bereits qualitative Diskussionen zur Verbindung von optischen Eigenschaften kleiner Metallpartikel mit *quantum size*-Effekten [61]. Diese sind an die Annahme mittlerer Partikelgrößen $\bar{D} < 5nm$ gekoppelt und werden im weiteren nicht berücksichtigt.

3.2.2 Optische Eigenschaften von Plasmapolymere

Durch den Aufbau von Plasmapolymere aus Molekülen ergibt sich eine große Vielfalt möglicher elektronischer und vibronischer Anregungen. Einen wichtigen Anteil machen dabei die Anregungen von Molekülschwingungen und -rotationen im Infrarot(IR)-Bereich aus. Durch die Lage und Intensität der im IR gefundenen Absorptionsbanden können Bindungen und chemische Strukturen der Plasmapolymere identifiziert und deren Veränderungen als Folge von thermischen oder Laser-Bearbeitungen beobachtet werden. Untersuchungen für die hier verwendeten Plasmapolymere finden sich in [3, 27].

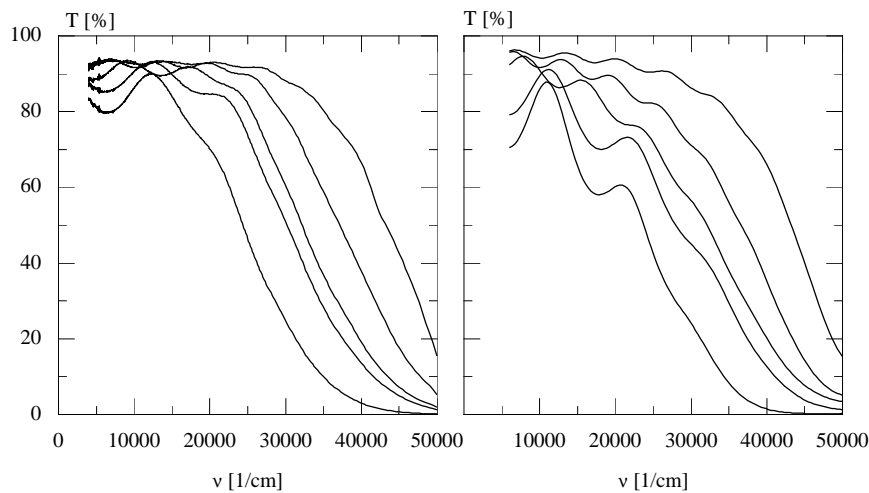


Abbildung 3.7: Transmissionsspektren von Plasmapolymerschichten: gemessene Schichten (links) und Modellierung mit dem Oszillatormodell (rechts)

Die optischen Eigenschaften von Plasmapolymerschichten sind im Spektralbereich von $4000 \dots 50000 \text{ cm}^{-1}$ durch einen Übergang von hoher Transparenz zu optischer Undurchlässigkeit gekennzeichnet. Ursache ist die Anregung von Molekülelektronen. Nach [62] kann eine Unterscheidung wie folgt getroffen werden:

- Elektronen, die zu einer lokalisierten (*chromophoren*) Gruppe gehören und nicht an einer Bindung im Molekül beteiligt sind
- delokalisierte Elektronen, die ebenfalls nicht an einer Bindung im Molekül beteiligt sind
- bindende Elektronen, deren Anregung zur Dissoziation führen kann

Auf Grund der unregelmäßigen Struktur von Plasmapolymere ist jedoch eine genaue Zuordnung der Anregungen unmöglich. Die breite Molekülmassenverteilung, die Bildung von Ketten unterschiedlicher Länge und deren crosslinking führen zu Verbreiterung und Verschiebung der Absorptionsbanden, so daß als Ergebnis der Überlagerung dieser Anregungen die abnehmende Transmission nachweisbar ist. Die Verknüpfung von

optischen Eigenschaften und chemischer Struktur wird bei Messung der Transmission an Plasmapolymerschichten ohne Metalleinlagerung deutlich. In Abb. 3.7 (links) sind die Transmissionsspektren für Proben gezeigt, die bei unterschiedlichen Leistungsdichten hergestellt wurden (Schichtn X bis XIV). Dabei werden in den Transmissionsspektren die spektrale Lage des Übergangs transparent - opak und dessen Breite deutlich verändert.

Die Beschreibung der Anregung kann durch die Annahme LORENTZscher Oszillatoren erfolgen. In der klassischen Beschreibung wird dazu die Bewegungsgleichung Gl. 3.2 um einen linearen Term erweitert, der die Bindungsstärke des Elektrons angibt:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\gamma' \frac{dx}{dt} + m\omega_T^2 x = eE_0 \exp(i\omega t) \quad (3.8)$$

Die Lösung erfolgt analog zu Gl. 3.2 mit einem Exponentialansatz für x und führt zu:

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon_\infty + \omega_P^2 \frac{1}{(\omega_T^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (3.9)$$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty + \omega_P^2 \frac{\omega_T^2 - \omega^2}{(\omega_T^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2}; \varepsilon_2 = \omega_P^2 \frac{\omega \gamma}{(\omega_T^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2} \quad (3.10)$$

Werden gleichzeitig verschiedene Zustände angeregt, können diese mit einem System von Oszillatoren beschrieben werden. Gl. 3.10 führt dann auf eine Summation über k Oszillatoren, die durch $\{\omega_{k,p}, \gamma_{k,p}\}$ charakterisiert werden. Die Lage von $\omega_{k,p}$ gibt dabei die Energie der entsprechenden Anregung k an. Den verschiedenen Wahrscheinlichkeiten für die Anregung der unterschiedlichen Zustände k kann mit einer Wichtung durch Einführung einer *Oszillatorstärke* S_k entsprochen werden.

In Abb. 3.7 (rechts) sind die Transmissionsspektren auf Grundlage der Modellierung² der dielektrischen Funktionen des Plasmapolymers durch die Annahme eines Oszillators angegeben. Mit diesen DF erfolgte die Berechnung des Transmissionsvermögens bei Annahme eines Schichtsystems bestehend aus Quarzsubstrat/Plasmapolymerschicht/Luft über die FRESNELSchen Gleichungen. Die Modellierung berücksichtigt die unterschiedlichen Elektronenanregungen im Plasmapolymers durch die Annahme nur eines Oszillators nicht im einzelnen. Die Variation der Oszillatorparameter (Tab. 3.2) gibt aber ausgewählte Veränderungen der Eigenschaften des Plasmapolymers richtig wieder.

Die Modellierung erfolgte für die geringer werdende Leistungsdichte der Plasmapolymersation mit geringer werdender Oszillatorstärke, Verschiebung der spektralen Lage der Oszillatoren zu höheren Energien, Verringerung von deren Halbwertsbreite und

²Programmpaket Festkörper-, Schicht- und Oberflächenspektroskopie, FSOS

Spektrale Lage $\nu[cm^{-1}]$	Oszillatorstärke	Halbwertsbreite	ϵ_{∞}
46000	1.00	22000	3.76
51500	0.55	25000	3.25
51500	0.22	25000	2.52
51500	0.11	18700	2.39
52000	0.05	13300	2.29

Tabelle 3.2: Modellierung der optischen Eigenschaften der Plasmapolymerschichten mit Oszillatormodell: Parameter

$\hat{\epsilon}_{\infty}$ (Tab. 3.2). Die aus den modellierten DF berechneten Transmissionsspektren geben so bereits bei der Verwendung eines Oszillators den Übergang vom transparenten zum absorbierenden Bereich gut wieder.

Für die verwendeten Plasmapolymere existieren Untersuchungen der optischen Eigenschaften in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen für Benzen [28]; Styren [63, 64] und siliziumorganische Monomere [27]. Zusätzlich zum sensiblen Verhalten der Transmission gegenüber Änderungen der Plasmapolymersstruktur ist diese gegenüber der Schichtdicke der Plasmapolymerschicht empfindlich, so daß geringe Veränderungen im Spektrum leicht nachzuweisen sind.

3.2.3 Optische Eigenschaften vor und nach einer thermischen Ausheizung

Die optische Transmission von Plasmapolymers-Metall-Compositschichten wurde in äquidistanten Schritten entlang von Proben mit kontinuierlich verändertem Füllfaktor gemessen. Die Reflexion wurde diffus in einer *Ulbrich*-Kugel gemessen. Dazu wird eine größere Probenfläche im Vergleich zur Transmissionsmessung benötigt, so daß die Spektren nicht unmittelbar miteinander korreliert werden können.

Die Transmissions- und Reflexionsspektren einer Plasmapolymers-Silber-Compositschicht (Schicht XV) nach der Herstellung und nach einer thermischen Ausheizung bis 480 K sind in der Abb. 3.8 angegeben. Die Transmissionsspektren gehören zu Proben unterschiedlichen Füllfaktors, der von Spektrum a zu Spektrum f kontinuierlich geringer wird. Alle Spektren zeigen ein Transmissionsminimum, das nach der Probenherstellung im Spektralbereich von 13000 bis 21000 cm^{-1} , nach der thermischen Ausheizung im Bereich von 15000 bis 22000 cm^{-1} liegt. Dieses Transmissionsminimum wird durch die Anregung der Plasmaresonanzabsorption der Silberpartikel ausgebildet. Die

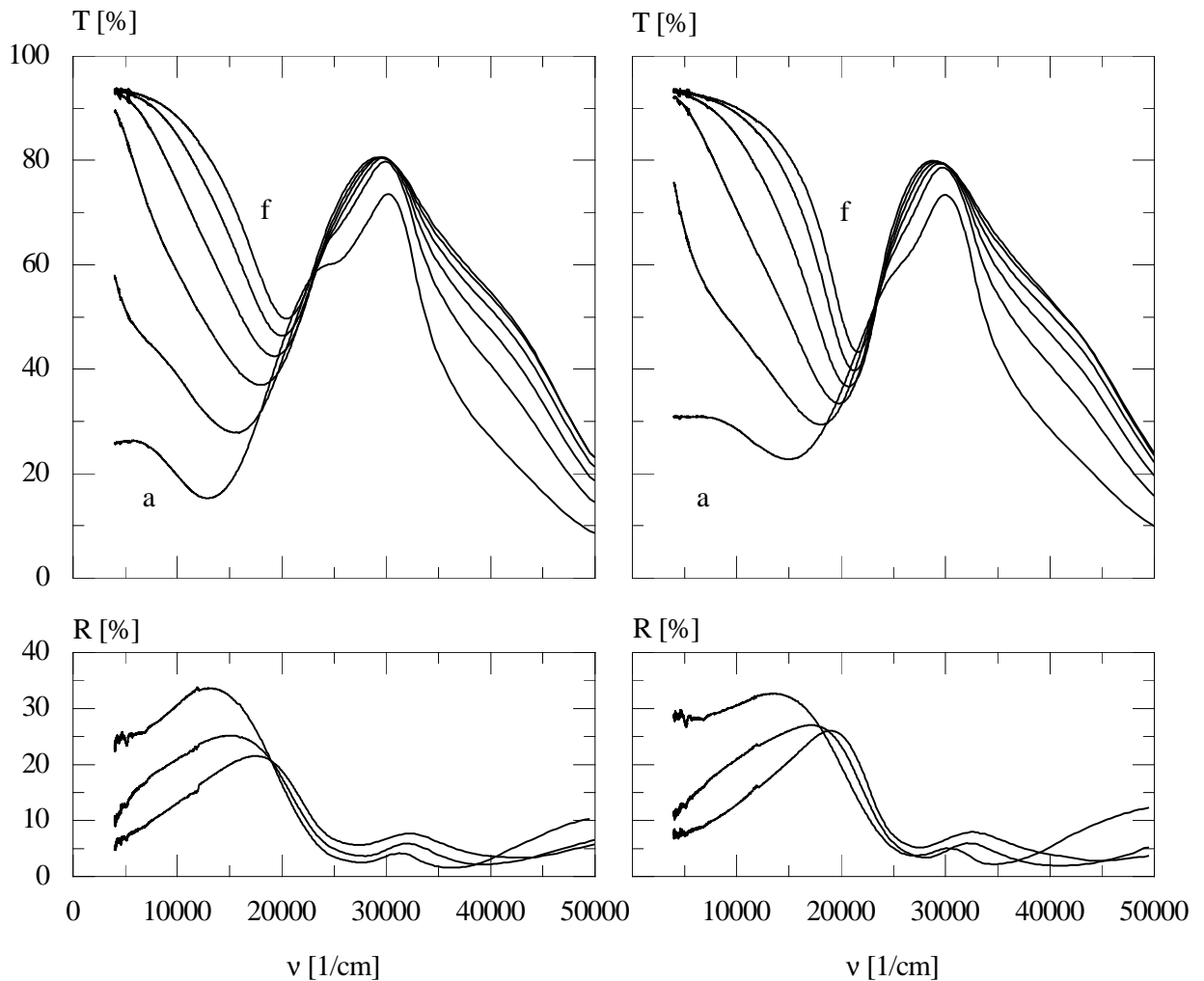


Abbildung 3.8: Veränderungen der optischen Transmission und Reflexion einer Plasmapolymersilber-Compositschicht nach thermischer Ausheizung bis 480 K: nach Herstellung (links), nach Ausheizung (rechts)

spektrale Verschiebung zwischen den Proben unterschiedlichen Füllfaktors entsteht durch deren unterschiedliche Größen- und Formverteilung.

Die Veränderung der Lage und Gestalt der Transmissionsminima nach der thermischen Ausheizung ist für die einzelnen Proben in Abb. 3.9 dargestellt. Allen Proben gemeinsam ist eine Blau-Verschiebung der Transmissionsminima nach der thermischen Ausheizung. Die spektrale Differenz dieser Verschiebung wird zu größeren Füllfaktoren höher, so daß resultierend nach der thermischen Ausheizung die Unterschiede in der spektralen Lage des Transmissionsminimums zwischen den Proben geringer werden. Dieser Befund entspricht

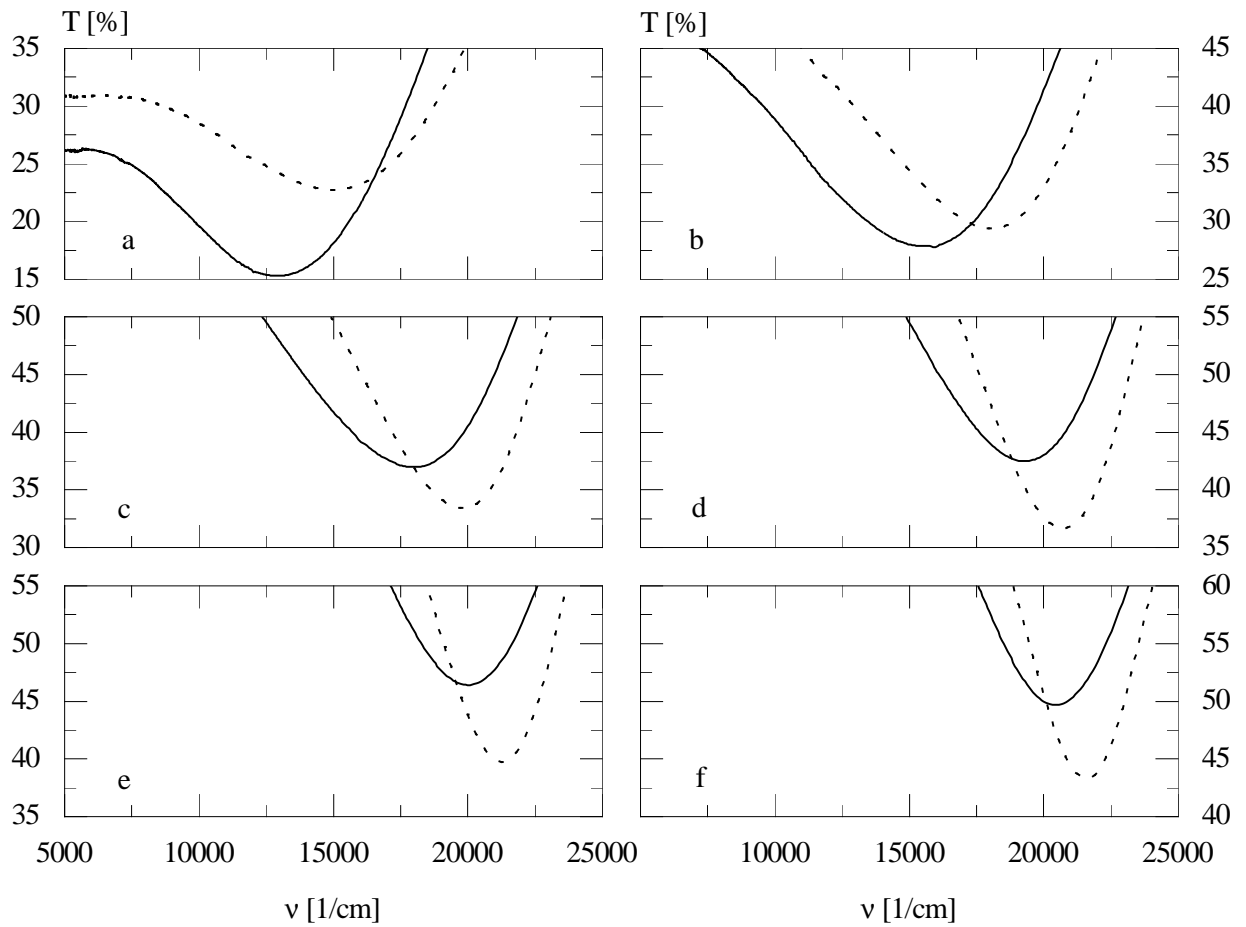


Abbildung 3.9: Veränderungen der Transmissionsminima an Proben einer Plasmapolymersilber-Compositschicht (— nach Herstellung, ··· nach thermischer Ausheizung bis 480 K)

den im TEM gefundenen Mikrostrukturveränderungen der Proben. Nach der thermischen Ausheizung wurden für alle Proben Mikrostrukturen mit von einander getrennten Einzelpartikeln gefunden und schmalere Partikelgrößen- und -formverteilungsfunktionen gefunden.

Die Transmissionsspektren zeigen nach der Ausheizung im Spektralbereich $> 30000 \text{ cm}^{-1}$ keine Veränderungen (Abb. 3.8). Dieser Bereich wird durch die optischen Eigenschaften des Plasmapolymers bestimmt. Das Fehlen von Veränderungen zeigt die Erhaltung des Aufbaus des Schichtsystems nach der thermischen Ausheizung.

Die Reflexionsspektren zeigen nach Herstellung und nach thermischer Ausheizung keine Veränderungen. Ihr Verlauf wird entscheidend durch Schichtdickeninterferenzen bestimmt.

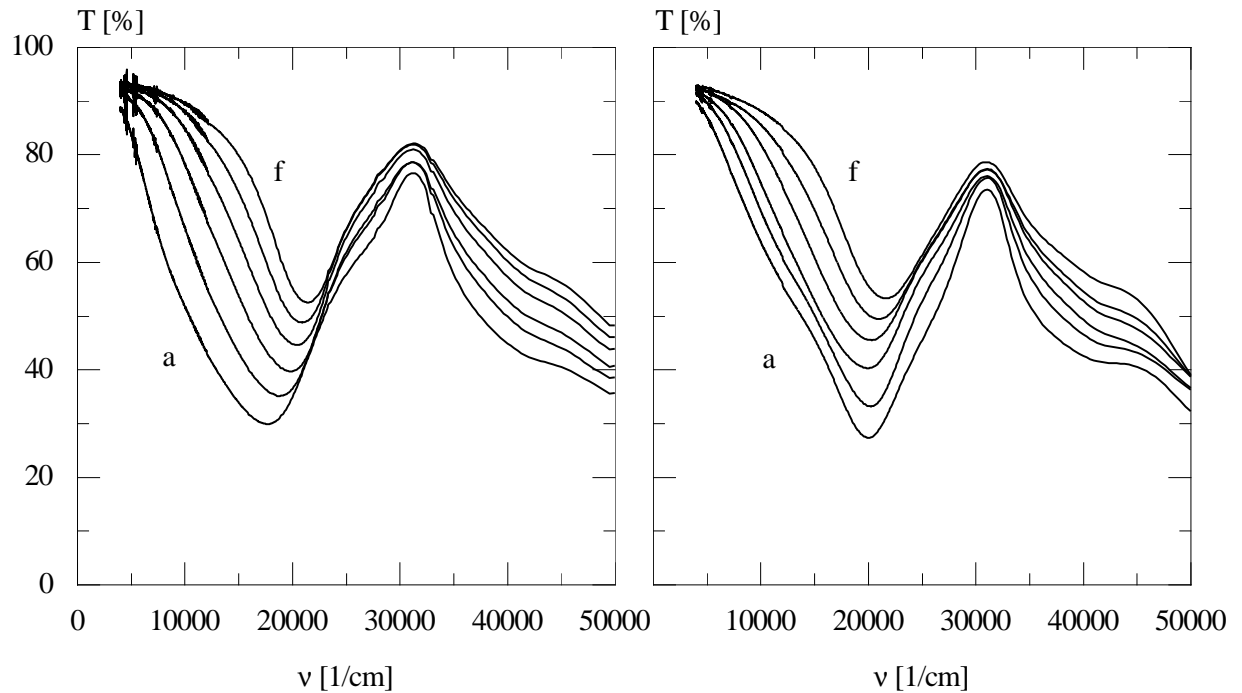


Abbildung 3.10: Veränderungen der optischen Transmission einer Plasmapolymersilber-Compositschicht nach Laser-Bestrahlung: nach Herstellung (links), nach Bestrahlung (rechts)

3.2.4 Optische Eigenschaften vor und nach der Laser-Bestrahlung

Die optischen Transmissionsspektren einer Plasmapolymersilber-Compositschicht (Schicht VIII) wurden nach der Herstellung und nach einer Laser-Bestrahlung gemessen (Abb. 3.10). Die Transmission im vom Plasmapolymers bestimmten Spektralbereich ist nicht verändert, so daß nach der Laser-Bestrahlung das Schichtsystem erhalten ist. Die Unterschiede in der Transmission der einzelnen Proben nach Herstellung und nach Laserbestrahlung sind in Abb. 3.11 gegenübergestellt. Im Unterschied zu den thermisch ausgeheizten Proben ist eine deutliche Verschiebung des Transmissionsminimums nur bei den Proben mit den höchsten Füllfaktoren zu beobachten. Dies deutet auf eine unterschiedliche Erwärmung in der Probe hin. Ursache kann die mit dem Füllfaktor veränderliche Absorption der Laserstrahlung sein, von der die Temperaturerhöhung abhängig ist. Im Unterschied dazu erfolgte die Probenerwärmung bei thermischer Ausheizung durch Wärmeleitung lateral gleichmäßig über das Substrat und war nicht an die Mikrostruktur der Probe gebunden.

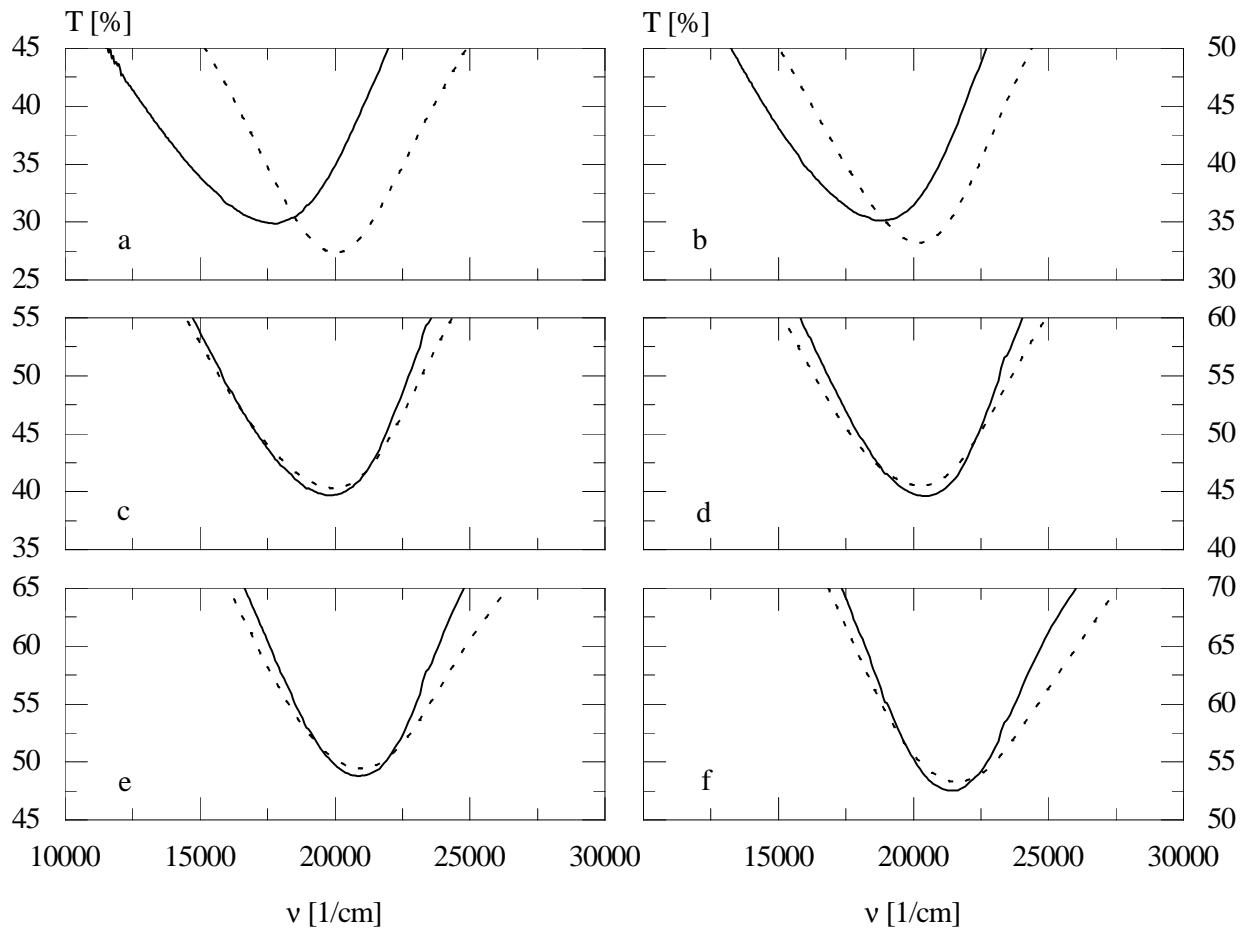


Abbildung 3.11: Veränderungen der Transmissionsminima an Proben einer Plasmapolymer-Silber-Compositschicht (— nach Herstellung, ··· nach Laser-Bestrahlung)

3.2.5 Modellierung der Veränderung der optischen Eigenschaften

In den Abs. 3.2.1 und 3.2.2 wurden Konzepte angedeutet, wie atomare Eigenschaften (Elektronenanregung, Polarisierbarkeit) mit den Materialeigenschaften (DF) verknüpft werden können. Der Übergang von einem reinen Material zu einem Gemisch aus mehreren Komponenten erschwert diese Verknüpfung zusätzlich. Dabei wird angenommen, daß die Komponenten in dem Gemisch getrennt in verschiedenen Phasen vorliegen sollen. Eine analytische Beschreibung ist für derartige Systeme wegen ihrer Komplexität meist nicht möglich. Bei Anwendung auf Plasmapolymer-Metall-Compositschichten wäre z.B. die Erfassung der Orte und der Abmessungen aller eingelagerten Metallpartikel (typische Flächendichte $10000 \text{ Partikelmm}^{-2}$) notwendig. Die Eigenschaften von derartigen Mehrkomponentensystemen werden daher unter der Verwendung von *Effektivmedien-*

Modellen beschrieben. Die Annahme eines Effektivmediums entspricht der Einführung einer *effektiven dielektrischen Funktion* ε_{eff} , die Eigenschaften der Komponenten (DF der Bestandteile) mit Parametern zur vereinfachten Beschreibung der Mikrostruktur (G_k) des Systems verknüpft:

$$\varepsilon_{eff} = F(\varepsilon_{Me}, \varepsilon_{Po}, G_1 \dots G_i) \quad (3.11)$$

Die geeignete Beschreibung der Mikrostruktur realer Systeme durch die Parameter G_k und das Aufstellen des funktionalen Zusammenhanges F sind der Gegenstand einer Vielzahl von *Effektivmedientheorien* und wurden erstmals erfolgreich von MAXWELL-GARNETT [65], [66] zur Erklärung der Färbung von Metall-Kolloid-Gläsern angewandt. Die folgende Vorstellung von Effektivmedienmodellen erfolgt mit Anlehnung an die reale Mikrostruktur von Plasmapolymer-Metall-Compositschichten und verwendet deren Termini, die Modelle sind jedoch für viele weitere Systeme anwendbar.

In einem Gemisch von zwei Komponenten können diese gleichberechtigt (symmetrisch) vorliegen oder kann die eine Komponente in eine Matrix der anderen eingelagert sein (asymmetrisch). Im asymmetrischen Fall befindet sich jedes Metallpartikel in einer kompletten Plasmapolymerhülle. Diese Unterscheidung hat Konsequenzen bei der Erhöhung des Metallanteils in der Schicht. Ausgehend von einem geringem Füllfaktor des Metalles und voneinander isolierten Metallpartikeln wird bei einer Steigerung des Füllfaktors im symmetrischen Falle der *Percolations-Übergang* erreicht. Für Modell-Mikrostrukturen können die Werte von f_p numerisch angegeben werden, an realen Mikrostrukturen kann der Übergang nur im Experiment bestimmt werden. Im asymmetrischen Fall ist ein Percolationsübergang durch die definitionsgemäße, stete Umhüllung des Metallpartikels generell nicht möglich.

Das Effektivmedienmodell nach MAXWELL-GARNETT entspricht diesem asymmetrischen Fall durch die Annahme von kugelförmigen Metallpartikeln, die in einer konzentrischen Plasmapolymerhülle eingeschlossen sind. Damit ergibt sich die effektive DF zu:

$$\frac{\hat{\varepsilon}(\tilde{\nu}) - \hat{\varepsilon}_{Is}(\tilde{\nu})}{\hat{\varepsilon}(\tilde{\nu}) + 2\hat{\varepsilon}_{Is}(\tilde{\nu})} = f \frac{\hat{\varepsilon}_{Me}(\tilde{\nu}) - \hat{\varepsilon}_{Is}(\tilde{\nu})}{\hat{\varepsilon}_{Me}(\tilde{\nu}) + 2\hat{\varepsilon}_{Is}(\tilde{\nu})} \quad (3.12)$$

Für nicht kugelförmige Partikel existieren Erweiterungen des Modells für ellipsoid geformte Partikel. Die Form der Ellipsoide wird durch die *Depolarisationsfaktoren* L_k in Abhängigkeit von den halben Hauptachsen x_k beschrieben:

$$L_k = \frac{x_1 x_2 x_3}{2} \int \frac{dx}{(x_k^2 + x) [(x_1^2 + x)(x_2^2 + x)(x_3^2 + x)]^{0.5}} \quad (3.13)$$

Die Erweiterungen des Effektivmedienmodells berücksichtigen Partikel, deren längste Hauptachse einheitlich parallel zum elektromagnetischen Feld orientiert ist:

$$\frac{\hat{\epsilon}(\tilde{\nu}) - \hat{\epsilon}_{Is}(\tilde{\nu})}{\hat{\epsilon}_{Is}(\tilde{\nu}) + L(\hat{\epsilon}(\tilde{\nu}) - \hat{\epsilon}_{Is}(\tilde{\nu}))} = f \frac{\hat{\epsilon}_{Me}(\tilde{\nu}) - \hat{\epsilon}_{Is}(\tilde{\nu})}{\hat{\epsilon}_{Is}(\tilde{\nu}) + L(\hat{\epsilon}_{Me}(\tilde{\nu}) - \hat{\epsilon}_{Is}(\tilde{\nu}))} \quad (3.14)$$

und komplett zufällig orientierte Partikel:

$$(1 - f) \frac{\hat{\epsilon}(\tilde{\nu}) - \hat{\epsilon}_{Is}(\tilde{\nu})}{\hat{\epsilon}_{Me}(\tilde{\nu}) - \hat{\epsilon}(\tilde{\nu})} = \frac{f}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{\hat{\epsilon}_{Is}(\tilde{\nu})}{\hat{\epsilon}_{Is}(\tilde{\nu}) + L_i(\hat{\epsilon}_{Me}(\tilde{\nu}) - \hat{\epsilon}_{Is}(\tilde{\nu}))} \quad (3.15)$$

Effektivmedienmodellierungen nach dem Maxwell-Garnett-Modell und dessen Erweiterung für parallel orientierte Ellipsoide (Gl. 3.12, 3.14) wurden bereits zur Beschreibung der optischen Eigenschaften von Plasmapolymersilber-Compositschichten verwendet [67]. Diese Modellierungen geben mehrere wesentliche Eigenschaften richtig wieder. Dazu gehören das Entstehen einer physikalisch „richtigen“ effektiven dielektrischen Funktion (Lage der Resonanz, nichtnegativer Imaginärteil) bei Verwendung experimenteller Werte für die dielektrischen Funktionen $\epsilon_{Me}, \epsilon_{Po}$ der Komponenten, der Verlauf des aus der EDF berechneten Transmissionsspektrums im Vergleich mit den gemessenen Spektren und dessen Veränderung bei Variation der Modellierungsparameter.

Mit dem erweiterten Effektivmedienmodell nach Maxwell-Garnett (Gl. 3.14) konnten die Veränderungen in den Transmissionsspektren durch Mikrostrukturmodifizierung wiedergegeben werden. Die modellierten Spektren sind in Abb. 3.12 gezeigt. Für die Modellierung wurde nach der Herstellung ein Schichtsystem bestehend aus Plasmapolymerschicht (40 nm)/ Compositschicht (20 nm) / Plasmapolymerschicht (40 nm) angenommen. Die qualitativ ähnlichen Veränderungen der Mikrostruktur durch thermische Ausheizung bzw. Laser-Bestrahlung werden durch Beibehaltung der Gesamtschichtdicke nach der Modifizierung bei wachsender Dicke der Compositschicht, Abnahme des Füllfaktors der Compositschicht und Erhöhung des Depolarisationsfaktors L nach der Modifizierung wiedergegeben. Der erhöhte Depolarisationsfaktor gibt dabei die durch optische Bildverarbeitung gefundene Annäherung der mittleren Partikelgestalt an die Kreis- bzw. Kugelform wieder. Die Modellierungsparameter sind im einzelnen in Tab. 3.3 angegeben.

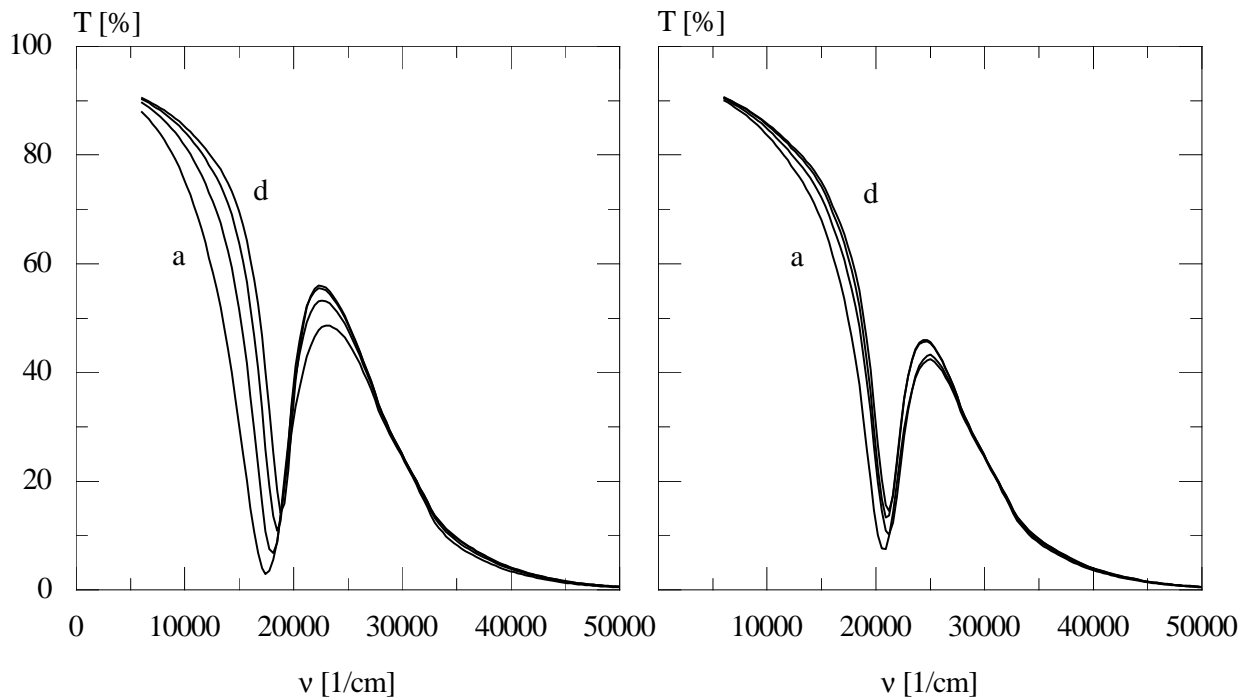


Abbildung 3.12: Veränderungen der optischen Transmission einer Plasmapolymer-Silber-Compositschicht nach Mikrostrukturmodifizierung; Effektivmedienmodellierung nach MAXWELL-GARNETT mit Erweiterung für parallel orientierte Ellipsoide

Die modellierten Spektren geben zum einen den physikalischen richtigen Verlauf mit Transmissionsminimum durch Plasmaresonanzabsorption im korrekten Spektralbereich und die abnehmende Transmission durch das Plasmapolymer im kurzwelligen Teil des Spektrums richtig wieder. Die Mikrostrukturveränderungen nach Modifizierung wurden durch die gewählten Parameter qualitativ richtig verarbeitet und führen in den Transmissionspektren ebenfalls zur korrekten Verschiebung der spektralen Lage der Transmissionsminima bei abnehmender Intensität. Die Intensität der Spektren über den gesamten Spektralbereich ist jedoch gegenüber den Messwerten verändert und kann mit der Effektivmedienmodellierung nach MAXWELL-GARNETT nicht korrekt wiedergegeben werden.

Alternativ wurden daher von HENKEL [68] Modellierungen nach dem Modell von BERGMAN durchgeführt.

In [69] wird gezeigt, daß die EDF in der in Gl. 3.17 gezeigten Art dargestellt werden kann. Die Darstellung unterscheidet zwischen den optischen (Material-)eigenschaften von Plasmapolymer und kleinen Metallpartikeln, die in die *reduzierte dielektrische Funktion*

Füllfaktor	L	Schichtdicken (nm)	Füllfaktor	L	Schichtdicken (nm)
0.4	0.20	40-20-40	0.20	0.25	35-30-35
0.3	0.20	40-20-40	0.17	0.25	35-30-35
0.2	0.20	40-20-40	0.10	0.25	38-25-38
0.1	0.20	40-20-40	0.08	0.25	39-22-39

Tabelle 3.3: Parameter der Modellierung nach *Maxwell-Garnett* mit Erweiterung für parallel orientierte Ellipsoide zu Abb. 3.12, Füllfaktor verringert von Probe a zu d

$t(\tilde{\nu})$ eingehen und der Verteilungsfunktion über die Stärke der *geometrischen Resonanzen* $g(x)$, die an die Verteilung der Metallpartikel in der Plasmapolymermatrix gekoppelt sind.

Vor der Modellierung erfolgte die Bestimmung der optischen Eigenschaften des Plasmapolymers aus den Meßwerten von Transmission und Reflexion an Plasmapolymerschichten ohne Metalleinlagerung. Für die optischen Eigenschaften der eingelagerten Silberpartikel wurden die Meßwerte nach [54] verwendet. Danach erfolgt die Anpassung der Verteilungsfunktion $g(x)$ bei Berücksichtigung der in den Gl. 3.20, 3.21 gegebenen Bedingungen. Der in Gl. 3.22 gegebene Anteil berücksichtigt die Perkolation. Die Kontrolle erfolgt über die Berechnung des Transmissionsvermögens des Mehrlagensystems unter Verwendung der modellierten EDF und den Vergleich mit den an der Probe gemessenen Transmissionswerten.

$$\hat{\varepsilon}(\tilde{\nu}) = \hat{\varepsilon}_{Is}(\tilde{\nu}) \left(1 - f \int_0^1 \frac{g(x)}{t(\tilde{\nu}) - x} dx \right) \quad (3.16)$$

$$t(\tilde{\nu}) = \frac{\hat{\varepsilon}_{Is}(\tilde{\nu})}{\hat{\varepsilon}_{Is}(\tilde{\nu}) - \hat{\varepsilon}_{Me}(\tilde{\nu})} \quad (3.17)$$

$$t < 0 \quad -\ln(t1^2 + t2^2) \quad (3.18)$$

$$0 < t < 1 \quad -\ln(t2^2) \quad (3.19)$$

$$1 < t \quad -\ln((t1 - 1)^2 + t2^2) \quad (3.20)$$

$$\int_0^1 = 1 \text{ und } \int_0^1 xg(x)dx = \frac{1}{3}(1 - f) \quad (3.21)$$

$$g(x) = p\delta_r(x) + g_r(x) \quad (3.22)$$

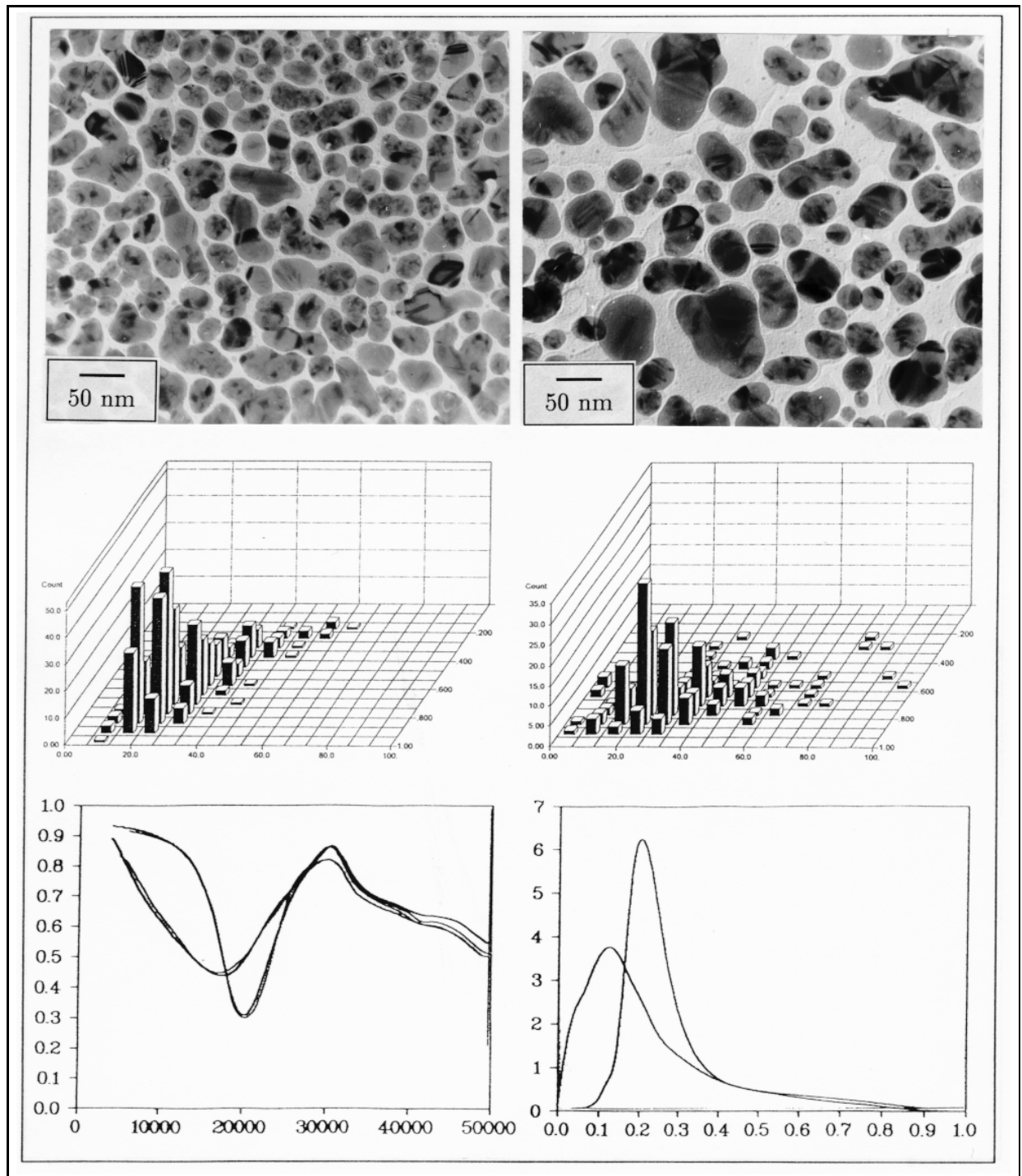


Abbildung 3.13: Effektivmedienmodellierung nach BERGMAN; Mikrostrukturveränderungen (TEM, oben), Partikelgrößen- und Formanalyse (Mitte), Vergleich gemessener und modellierter Transmissionsspektren (unten links), Veränderungen in $g(x)$ (unten rechts)

In Abb. 3.13 sind die Mikrostrukturveränderungen und die dazugehörige Modellierung der optischen Eigenschaften an einer Plasmapolymer-Silber-Compositschicht zusammengefaßt. Die TEM-Aufnahmen und die Histogramme zeigen die Zunahme der mittleren Größe der Silberpartikel nach einer thermischen Ausheizung. In der Abb. unten links sind die Transmissionsspektren vor und nach der thermischen Ausheizung gezeigt (jeweils gemessen und modelliert). Die Verschiebung des Transmissionsminimums und dessen Intensitätszunahme nach der thermischen Ausheizung wurden bereits diskutiert. In der Abb. unten rechts sind die unterschiedlichen Dichtefunktionen $g(x)$ für die beiden Modellierungen angegeben.

Die Transmissionsspektren zeigen eine sehr gute Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Werten, die bei der Verwendung anderer Effektivmdienmodelle nicht erreicht wird. Die Veränderungen der optischen Eigenschaften in der Modellierung nach *Bergman* erfolgen nur durch die Veränderung der Dichtefunktion $g(x)$ der geometrischen Resonanzen. Über diese Funktion sind sie ausschließlich an die „geometrischen“ Eigenschaften der Probe gebunden. Dies entspricht im Experiment einer Veränderung der Mikrostruktur der Probe ohne Veränderung der Eigenschaften von Plasmapolymer und eingelagerten Silberpartikeln. Ein Vorteil der Bergman-Modellierung liegt in der unkomplizierten Anwendung auf Plasmapolymer-Metall-Compositschichten unterschiedlicher Matrixmaterialien und eingelagerter Metalle nach einer allgemein gültigen Verknüpfung von Mikrostrukturtyp (MST) mit Dichtefunktion $g(x)$.

Kapitel 4

Transmissionselektronenmikroskopie und Elektronenstrahl-Probe-Wechsel- wirkungen

Ein Mehrlagensystem Plasmapolymergrundschrift / Plasmapolymer-Metall-Compositschicht / Plasmapolymerdeckschicht hat eine typische Gesamtschichtdicke von 100...200 nm. Die eingelagerten Metallpartikel haben eine laterale Größe von einigen Nanometern bis ≥ 100 nm. Die optischen und elektrischen Eigenschaften des Schichtsystems werden im wesentlichen von den Metallpartikeln bestimmt, so daß deren Charakterisierung für die Bestimmung von Beziehungen zwischen dem Aufbau und den Eigenschaften des Schichtsystems entscheidend ist. Dazu wurde bereits die *Mikrostruktur* definiert, die Angaben über Größe und Form der Metallpartikel enthält. Zu deren Bestimmung versagen durch die Plasmapolymerdeckschicht der Dicke $d > 30$ nm oberflächensensitive Verfahren (z.B. Atomare Kraftmikroskopie-AFM, Rastertunnelmikroskopie-STM). Die Lichtmikroskopie hat eine ungenügende Auflösung im Vergleich mit den erwarteten Abmessungen der Partikel. Mit ihrem um Größenordnungen besseren Auflösungsvermögen und den unterschiedlichen Abbildungsmöglichkeiten ist die elektronenmikroskopische Untersuchung zur Analyse der Mikrostruktur von Plasmapolymer-Metall-Compositschichten geeignet. Darüber hinaus können Informationen zum inneren Aufbau der Metallpartikel gewonnen werden. Es werden daher Arbeitsprinzip und Möglichkeiten eines Transmissionselektronenmikroskopes (TEM) vorgestellt.

Analog zur *Elektronenstrahlolithografie*, die eine gezielte Modifizierung der Probe durch Bestrahlung beinhaltet, sind Untersuchungen im TEM mit der Einstrahlung von Elektronen hoher Energie verbunden. Zum Verständnis der Mikrostrukturmodifizierung durch Elektronenbestrahlung werden daher auch Elektronenstrahl-Probe-Wechselwirkungen und

Gerät	E_0	Wellenlänge	Auflösung	Probenstrom	Arbeitsdruck
EK-12 M	10 kV	0.122 Å	200 nm	1 nA bis 3 µA	10^{-6} Pa
JEOL 100 CX	100 kV	0.037 Å	7 Å	25 nA	10^{-4} Pa
Philips CM 20 FEG	200 kV	0.025 Å	2.4 Å	300 nA	10^{-5} Pa

Tabelle 4.1: Verwendete Elektronenoptische Geräte, Betriebsparameter

verbundene Effekte vorgestellt.

4.1 Grundlagen der Transmissionselektronenmikroskopie

4.1.1 Entstehung der Abbildung

Abbildungsinstrumente auf wellenoptischer Grundlage sind neben gerätetechnischen Problemen durch die Wellenlänge der verwendeten Strahlung in ihrer Auflösung begrenzt. Die Beschleunigung von Elektronen in einem hinreichend starken elektrischen Feld ermöglicht die Erzeugung einer Strahlung mit geringerer Wellenlänge als die des Lichtes (Welle-Teilchen-Dualismus nach DEBROGLIE, Gl. 4.1, Tab. 4.1.1) .

$$\lambda = h / \sqrt{2m_0 E \left(1 + \frac{E}{2m_0 c^2} \right)} \quad (4.1)$$

Im Elektronenmikroskop wird aus den beschleunigten Elektronen unter Verwendung von Magnetfeldern als Linsen ein Strahl geformt und mit diesem die Probe beleuchtet. Im Unterschied zum Lichtmikroskop wird dabei nicht die Lichtbrechung in der Linse sondern die Wechselwirkung zwischen bewegter elektrischer Ladung und Magnetfeld ausgenutzt.

Moderne Elektronenmikroskope ermöglichen Linienauflösungen in der Größenordnung des Abstandes zwischen benachbarten Kristallgitterebenen und sind damit zur Abbildung der atomaren Struktur von Proben geeignet. Die wichtigsten technischen Parameter der in der Arbeit verwendeten Elektronenmikroskope und der Feinfokuselektronenquelle sind in Tab. 4.1.1 zusammengefaßt. In Abb. 4.1 ist stellvertretend der prinzipielle Aufbau eines Elektronenmikroskopes Philips CM 20 dargestellt.

Als Elektronenquelle werden verschiedene Kathoden auf der Basis von thermischer Elektronenemission oder Feldemission (CM 20 FEG) eingesetzt. Mittels zweier

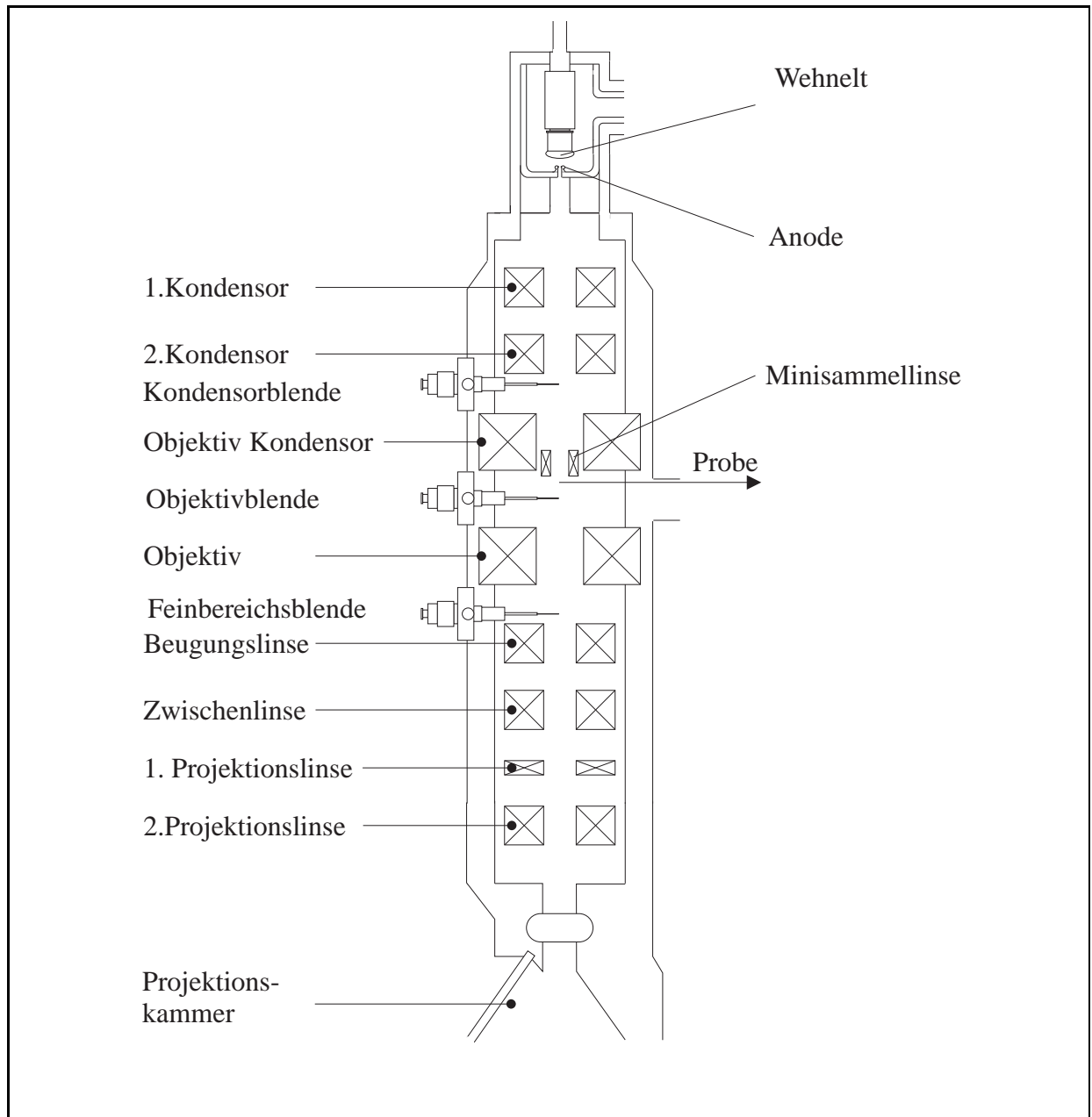


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau eines Elektronenmikroskopes (Philips CM 20)

Kondensorlinsen $C1$, $C2$ und des Kondensor-Stigmators wird ein fokussierter, rotationssymmetrischer Strahl geformt, der auf die Probe S einfällt. Aus den die Probe durchdringenden Elektronen wird mit der Objektivlinse ein Bild erzeugt, das mit Zwischen-

und Projektionslinse vergrößert auf einen Leuchtschirm abgebildet oder fotografisch aufgenommen wird. Am Elektronenmikroskop CM 20 FEG wurde zusätzlich die Möglichkeit der Bilderfassung mit einer CCD-Kamera genutzt, so daß in Kopplung mit einem Bildverarbeitungssystem (Abs. 2.2.5) in einem schnelleren Zeittakt Bilder aufgenommen werden konnten. Diese Bilder haben im Vergleich zur Fotografie eine geringere Farbtiefe und sind nur bei der Beobachtung kontraststarker Proben verwendbar.

Durch verschiedene Betriebsweisen des Elektronenmikroskopes können unterschiedliche Modi zur Abbildung der Probe verwendet werden. Davon sollen die bei der Untersuchung der Plasmapolymere-Metall-Compositschichten relevanten kurz vorgestellt werden:

Bright field, BF; Hellfeldaufnahme Aus den Elektronen, die die Probe durchdringen, entsteht in der Brennebene der Objektivlinse ein Beugungsbild. Die Objektivblende wird zentrisch zum 0. Beugungsreflex positioniert. Mit Hilfe der Zwischenlinse wird aus dem Beugungsbild das Objektbild in der Gegenstandsebene der Projektionslinse rekonstruiert damit beobachtbar.

Dark field, DF; Dunkelfeldaufnahme Mit Hilfe der Objektivblende wird der 0. Beugungsreflex ausgeblendet und das Objektbild aus ausgewählten Beugungsreflexen höherer Ordnung rekonstruiert. Dabei werden nur Kristallite der ausgewählten Orientierung sichtbar.

Feinbereichsbeugung, SA Das Beugungsbild wird vergrößert abgebildet und nicht zur Rekonstruktion des Objektbildes verwendet. Durch die Feinbereichsblende kann ein eng begrenzter Probenbereich (selected area, SA) ausgewählt werden, dessen Beugungsbild beobachtet wird.

4.1.2 Probe-Elektronenstrahl Wechselwirkung

Ein auf die Probe einfallendes Elektron, das durch die Elektronenenergie E_0 charakterisiert wird, kann elastisch oder inelastisch gestreut werden oder im Falle einer dünnen Probe (Eindringtiefe des Elektrons groß gegenüber Probendicke) diese ohne Streuung durchdringen. Die Streuung von Elektronen führt zu Änderungen von Impuls oder Energie der Elektronen, aus deren Untersuchung Informationen über die Struktur der Probe gewonnen werden.

4.1.2.1 Elastische Elektronenstreuung

Die elastische Streuung eines Elektrons ist nicht mit einem Energieverlust des Elektrons, wohl aber mit einer Impulsänderung $d\vec{p}$ verbunden. Die Betrachtung der elastischen

Streuprozesse ist wichtig bei der Verwendung fokussierter Elektronenstrahlen und der Abbildung im TEM, da der Elektronenstrahl beim Durchlaufen der Probe durch Mehrfachstreuprozesse wesentlich abgelenkt und aufgeweitet werden kann.

Die gebräuchlichste Methode zur Beschreibung der Wechselwirkung der Probe mit einem gestreuten Elektron ist die Einführung des differentiellen Streuquerschnittes. Bei der geradlinigen Bewegung eines einfallenden Elektrons würde dessen Trajektorie im Falle fehlender Wechselwirkung mit den Probenatomen nicht beeinflusst, in der Folge könnte das Elektron das Atom passieren. Die minimale Entfernung dieser Trajektorie vom Atomkern wird dabei als Stoßparameter a bezeichnet. Auf Grund der anziehenden Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Atomkern bewegt sich aber das Elektron auf einer hyperbolischen Trajektorie. Der zwischen beiden Trajektorien eingeschlossene Winkel Θ wird als Streuwinkel bezeichnet und wächst mit kleiner werdendem Stoßparameter a . Parallel einfallende Elektronen aus einem Flächenelement $d\sigma$ werden daher elastisch in einen Konus $d\Omega$ gestreut, wobei das Verhältnis $d\sigma/d\Omega$ als Streuquerschnitt bezeichnet wird.

Aus dem quantenmechanischen Konzept ergibt sich die Formulierung des Problems mit Wellenfunktionen. Dabei werden das einfallende Elektron als ebene und das gestreute Elektron als Kugelwelle um das Streuzentrum angesetzt:

$$\Psi = \Psi_0 e^{2\pi i k_0 z} \quad (4.2)$$

$$\Psi_{sc} = \Psi_0 f(\Theta) \frac{1}{r} e^{2\pi i k r} \quad (4.3)$$

Im klassischen Modell kann die Stromdichte des einfallenden parallelen Elektronenstrahles mit $j_0 = eNv$ angesetzt werden, so daß sich für den in das Flächenelement $dS = r^2 d\Omega$ gestreuten Strom ergibt: $dI_{sc} = j_{sc} r^2 d\Omega = j_0 d\sigma$ bei $j_{sc} = (j_0/r^2)(d\sigma/d\Omega)$.

Im quantenmechanischen Konzept ergibt sich der Fluß aus:

$$j = e \frac{i\hbar}{2m} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) \quad (4.4)$$

Durch die Anwendung von 4.4 auf die gestreute Welle 4.3 läßt sich für die gestreute Stromdichte angeben: $dI_{sc} = j_{sc} r^2 d\Omega = j_0 |f(\Theta)|^2 d\Omega$.

Dabei gibt $f(\Theta)$ die elementabhängige komplexe Streuamplitude an. Der Vergleich der beiden Ansätze liefert $d\sigma/d\Omega = |f(\Theta)|^2$, so daß der totale elastische Streuquerschnitt durch folgende Integration bestimmt werden kann:

$$\sigma_{el} = \int_0^\pi \frac{d\sigma}{d\Omega} 2\pi \sin\Theta d\Theta \quad (4.5)$$

Umfangreiche Untersuchungen der elastischen Elektronenstreuung in dünnen Metallfolien werden von COSSLETT beschrieben [70, 71]. Mit zunehmender Eindringtiefe der Elektronen in die Probe werden dabei Einfach-, Mehrfach- und Vielfachstreuung bis hin zu Diffusion unterschieden. Mit Diffusion wird hier die ungerichtete Bewegung der gestreuten Elektronen in der Probe als Folge einer großen Anzahl elastischer Streuprozesse umschrieben. Die notwendigen Schichtdicken betragen jedoch stets einige Mikrometer (zum Vergleich: vertikale Dicke der Metallpartikel im Mehrlagensystem ≈ 10 nm).

Die Streueigenschaften werden auch unter Verwendung der mittleren freien Weglänge l zwischen zwei Streuprozessen beschrieben, die ein Maß für die Wahrscheinlichkeit eines Streuprozesses darstellen. Für Elektronen der Energie 20 kV wird diese mit $l_{el,Au} = 1.5$ nm und $l_{el,C} = 32.3$ nm angegeben [72]. In der Elektronenmikroskopie werden die unterschiedlichen elastischen Streueigenschaften zur Erzeugung des Streuabsorptionskontrastes genutzt, dessen Materialabhängigkeit führt zu dem bei der Untersuchung von Compositischichten beobachteten starken Kontrast zwischen Plasmapolymersmatrix und eingelagerten Metallpartikeln.

4.1.2.2 Inelastische Streuung

Neben der elastischen Elektronenstreuung bei Erhaltung der kinetischen Energie der einfallenden Elektronen, können die Elektronen in der Probe auch inelastisch gestreut werden. Mit den inelastischen Stoßprozessen ist ein Energieverlust über verschiedene Verlustmechanismen verbunden. Diese Verlustmechanismen sind an den Aufbau der konkreten Probe gebunden.

Dabei sind z. B. in Metallen Anregungen von Valenz- und Leitungselektronen (Plasmonen), in Halbleitern die Induzierung von Strömen (EBIC) [73] und in organischem Material die Anregung von Molekülen möglich. Die notwendigen Anregungsenergien befinden sich im Millielektronenvolt- und Elektronenvoltbereich. Die speziellen Probleme bei Wechselwirkungen mit Polymeren/Plasmapolymere sowie die Probenerwärmung werden gesondert diskutiert.

Ein weiterer Energieverlustmechanismus ist die Ionisation der inneren Elektronenschalen (K, L, M). Die diskreten Ionisationsenergien sind elementabhängig und werden in der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) zum Nachweis einzelner Elemente genutzt. Die Fehlstelle in der inneren Elektronenschale kann mit einem Elektron einer äußeren Schale unter Emission der Differenzenergie als Röntgenquant oder eines Auger-Elektrons

wieder besetzt werden. In Verbindung mit dem hohen lateralen Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskopes ergibt sich daher durch EELS eine Möglichkeit zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Probe im Nanometergrößenbereich.

In einer realen Probe sind eine Vielzahl von Energieverlustmechanismen bei der Wechselwirkung zwischen einfallendem Elektron und Probenatomen möglich, deren vollständige Beschreibung bei Berücksichtigung der konkreten Probenstruktur nicht möglich ist. Davon unabhängig wird zur Beschreibung des gesamten Energieverlustes durch inelastische Streuprozesse die *Bethesche Verlustformel* [74] verwendet:

$$\frac{dE}{ds} = \left(\frac{N_A e^4}{2\pi \epsilon_0^2} \right) \left(\frac{Z\rho}{A} \right) \left(\frac{1}{E} \ln \frac{1.66 E}{J} \right) \quad (4.6)$$

$$= -7.85 \times 10^4 \frac{\rho Z}{A E} \ln \frac{1.66 E}{J} \quad (4.7)$$

Dabei beschreibt (dE/ds) den Energieverlust dE eines Elektrons beim Durchlaufen des Weges ds in der Probe. Die Gleichung 4.7 enthält neben den gebräuchlichen Konstanten im ersten Teil die materialabhängige Ordnungszahl Z , die atomare Masse A sowie die Dichte ρ . Der dritte Term beschreibt die Abhängigkeit von der Elektronenenergie E und dem mittleren Ionisierungspotential J , näherungsweise gegeben durch [75]:

$$J = 1.15 \times 10^{-2} Z [keV] \quad (4.8)$$

Die Anwendung der Bethe-Formel zur Beschreibung des Energieverlustes der einfallenden Elektronen ergibt eine kontinuierliche Dissipation als Folge der vielfachen inelastischen Streuprozesse mit zunehmendem Weg ds in der Probe und entspricht einer Mittelung über den durchlaufenen Probenbereich. Diese ist für die geringe Gesamtschichtdicke von Plasmapolymers-Metall-Compositschichten nicht gegeben.

Die mittleren freien Weglängen zwischen inelastischen Streuprozessen werden mit $l_{in,Au} = 18.2 \text{ nm}$ und $l_{in,C} = 22.3 \text{ nm}$ angegeben (20 kV, [72]). Bei der Betrachtung des Mehrlagensystems einer Plasmapolymers-Metall-Compositschicht ergeben sich daher verhältnismäßig geringe Unterschiede zwischen den eingelagerten Metallpartikeln und der Plasmapolymersmatrix (Hauptbestandteil Kohlenstoff). Diese schließen das Entstehen großer Temperaturunterschiede innerhalb eines elektronenbestrahlten Gebietes aus.

4.1.3 Kontrastentstehung

Der *Streuabsorptionskontrast* wird zur Erklärung des Kontrastes in elektronenmikroskopischen Bildern bei geringen und mittleren Vergrößerungen verwendet. Der Kontrast entsteht durch die unterschiedliche Intensitätsverteilung im Elektronenstrahl nach dem Durchdringen von Probenbereichen unterschiedlicher mittlerer Ordnungszahl.

Im BF-Modus des Elektronenmikroskopes kann eine Blende mit einer Apertur a_0 in den Strahlengang (Brennebene der Objektivlinse) gebracht werden, die alle Elektronen mit Streuwinkeln $\Theta > a_0$ absorbiert. Ursache sind elastische Streuprozesse, da die inelastische Streuung in der Regel mit kleinen Streuwinkeln [76] erfolgt und inelastisch gestreute Elektronen damit nicht von der Blende aufgefangen werden.

Durch die Abhängigkeit des Streuquerschnitts σ_{el} für elastische Streuprozesse von der Massenzahl Z des Probenmaterials entsteht bei der Beobachtung von Plasmapolymers-Metall-Compositschichten ein Kontrast zwischen den eingelagerten Metallpartikeln und der aus den leichteren Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Matrix. Zusätzliche Kontrastunterschiede innerhalb der Metallpartikel entstehen durch Unterschiede in deren Dicke und die unterschiedliche Orientierung der einzelnen Kristallite in den polykristallinen Partikeln.

Bei der Verwendung höherer Vergrößerungen (high resolution transmission electron microscopy, HRTEM) können innerhalb von geeignet orientierten Metallpartikeln kristallographische Netzebenen beobachtet werden (vgl. Abb. 2.6, 7.5). Der dazu notwendige Kontrast kann nicht mit dem Z -abhängigen Streumodell erklärt werden. Die Abbildung von Netzebenen wird durch die Ausnutzung von Interferenzerscheinungen möglich. Bei derartigen *Phasenkontrastabbildungen* werden Phasendifferenzen im kohärenten Elektronenstrahl nach dem Durchlaufen der Probe sichtbar gemacht. Die Abbildung ist nicht nur ein Abbild der Phasenverschiebungen in der Probe, sondern sie wird auch durch die Abbildungseigenschaften des TEM, die in der *contrast-transfer-function* (CTF) zusammengefaßt werden, stark beeinflusst. Vielfach erfolgt daher eine Modellierung des Kontrastes, die in Verbindung mit der elektronischen Aufnahme der TEM-Bilder zur Nachbearbeitung und Interpretation genutzt werden kann. Ein Verfahren speziell zur Untersuchung von Nanometer-Metallpartikeln wird in [77] beschrieben. Das zur Verfügung stehende Bildverarbeitungssystem war jedoch nicht zur Verarbeitung der kontrastarmen Hochauflösungsbilder geeignet.

Die Beobachtung des Phasenkontrastes unter HRTEM-Bedingungen erfordert eine besonders hohe Intensität des Primärstrahles auf der Probe. Dabei entsteht eine erhöhte thermische Belastung, die in Plasmapolymers-Silber-Compositschichten zu einer elektronenstrahlinduzierten Koaleszenz der Silberpartikel führen kann (Abs. 7.3.4) und *in*

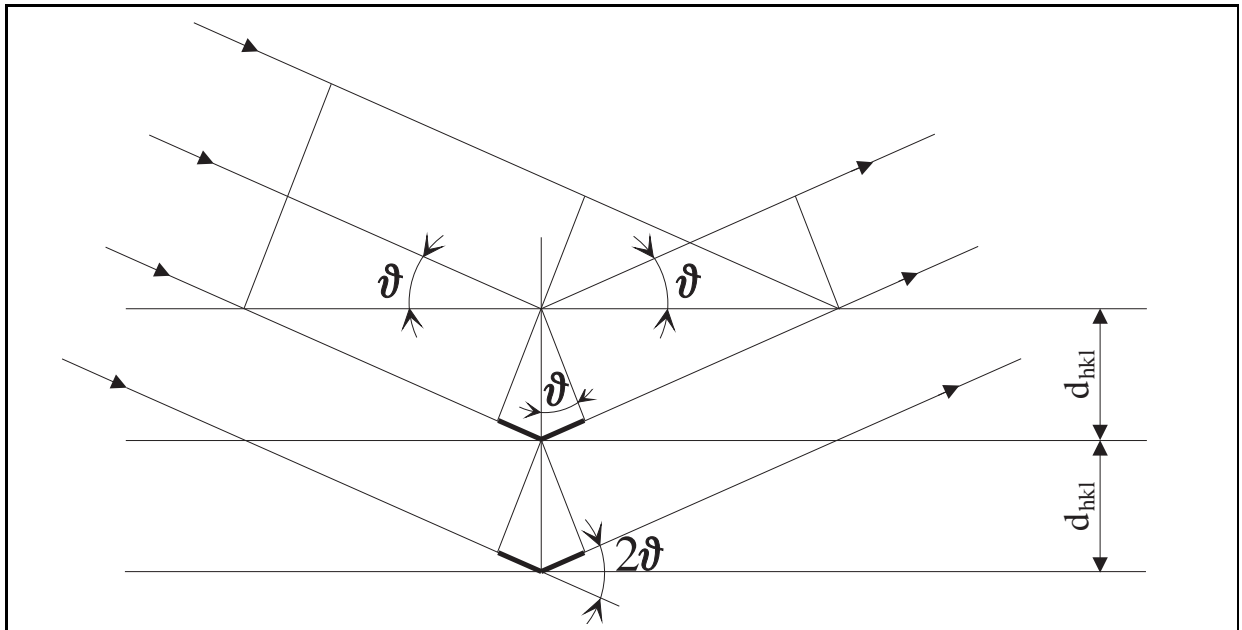


Abbildung 4.2: BRAGG-Reflexion von Elektronen an den Kristallgitterebenen

situ beobachtet wurde.

4.2 Elektronenbeugungsuntersuchungen

Das Transmissionselektronenmikroskop bietet die Möglichkeit, einen definierten Probenbereich abzubilden und alternativ dazu das Beugungsbild zu beobachten. Daher können Aussagen zur Mikrostruktur der Probe mit Informationen zur kristallinen Struktur der eingelagerten Metallpartikel verbunden werden. Die Verknüpfung zwischen Struktur der eingelagerten Metallpartikel und Beugungsbild wird hier kurz vorgestellt, die Diskussion der Mikrostrukturveränderungen erfolgt in den weiteren Kapiteln stets bei Berücksichtigung dieser Zusammenhänge.

Das primitive Gitter eines Kristalles werde durch die Vektoren \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} beschrieben. Die Menge paralleler Netzebenen werden durch (hkl) und die Normalen auf diesen Flächen mit $[hkl]$ bezeichnet. Der Abstand zwischen zwei parallelen Flächen wird dann mit d_{hkl} bezeichnet.

Die Richtungen der beobachtbaren Beugungsmaxima bei Beugung von Elektronen des einfallenden Primärstrahles an den Gitterebenen der Metallpartikel erhält man aus der BRAGG-Gleichung 4.9.

$$2d \sin \Theta = n\lambda \quad (4.9)$$

In Bild 4.2 ist der Prozeß schematisch dargestellt. Die einfallenden Elektronen des Primärstrahles werden an den Atomen benachbarter paralleler Gitterebenen des Kristalls gebeugt. Die auslaufenden Wellen interferieren und löschen sich im Allgemeinen aus. Das Kriterium für die (konstruktive) Interferenz ist mit der BRAGG-Gleichung gegeben und beschreibt somit die möglichen Beugungsmaxima. Die zugehörigen Winkel Θ werden auch als *Glanzwinkel* bezeichnet.

Zur Untersuchung der Beugungsphänomene an Kristallen wird sich zur einfacheren Beschreibung des mathematischen Konzeptes des reziproken Gitters bedient. Die Basisvektoren des reziproken Gitters \vec{a}^* , \vec{b}^* und \vec{c}^* stehen mit denen des ursprünglichen Gitters in folgenden Zusammenhängen:

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V}, \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V}, \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V}, \quad (4.10)$$

Zur einfacheren Diskussion der Beugungseffekte wird die Konstruktion nach EWALD (Ewald-Kugel) verwendet. Das einfallende Elektron \vec{k}_0 wird durch einen Vektor der Länge $|\vec{k}_0| = 1/\lambda$, ausgehend vom Punkt M, beschrieben. Die Vektoren \vec{k} aller gebeugten Elektronen liegen dann auf einer Kugel vom Radius $|r|$ um M. Die Wellenlänge der im TEM erzeugten Elektronen (100..200 keV, siehe Tab. 4.1.1) ist klein im Vergleich zu den Netzebenenabständen im Kristall (z.B. Ag: $d_{100} = 2.359\text{\AA}$, Au: $d_{100} = 2.355\text{\AA}$), so daß der Radius der EWALD-Kugel sehr groß gegenüber den Abständen d_{hkl} im reziproken Gitter wird und die Bedingung für die Entstehung eines Beugungsreflexes (LAUE-Gleichung) $\vec{k}_0 - \vec{k} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ stets erfüllt wird.

Bei entsprechender Orientierung des Kristallites kann die Oberfläche der Ewald-Kugel auf Grund ihrer geringen Krümmung mit einer reziproken Netzebene näherungsweise übereinstimmen und ein Beugungsbild von vielen Punkten der Netzebene gleichzeitig beobachtet werden.

Die polykristallinen Partikel enthalten außerdem eine Vielzahl von Kristalliten, die gegenüber dem Primärstrahl um unterschiedliche Winkel gekippt sind, so daß deren reziproke Gitterpunkte auf der Ewald-Kugel gedreht erscheinen und aus der Überlagerung der Einzelreflexe der unterschiedlich orientierten Kristallite Beugungsringe entstehen.

Aus den Beugungsringen lassen sich die reziproken Gitterabstände des beugenden kristallinen Materials berechnen und mit einem erwarteten Strukturtyp vergleichen. Unter Anwendung der BRAGG-Gleichung 4.9 auf die optische Abbildung im Elektronenmikroskop erhält man:

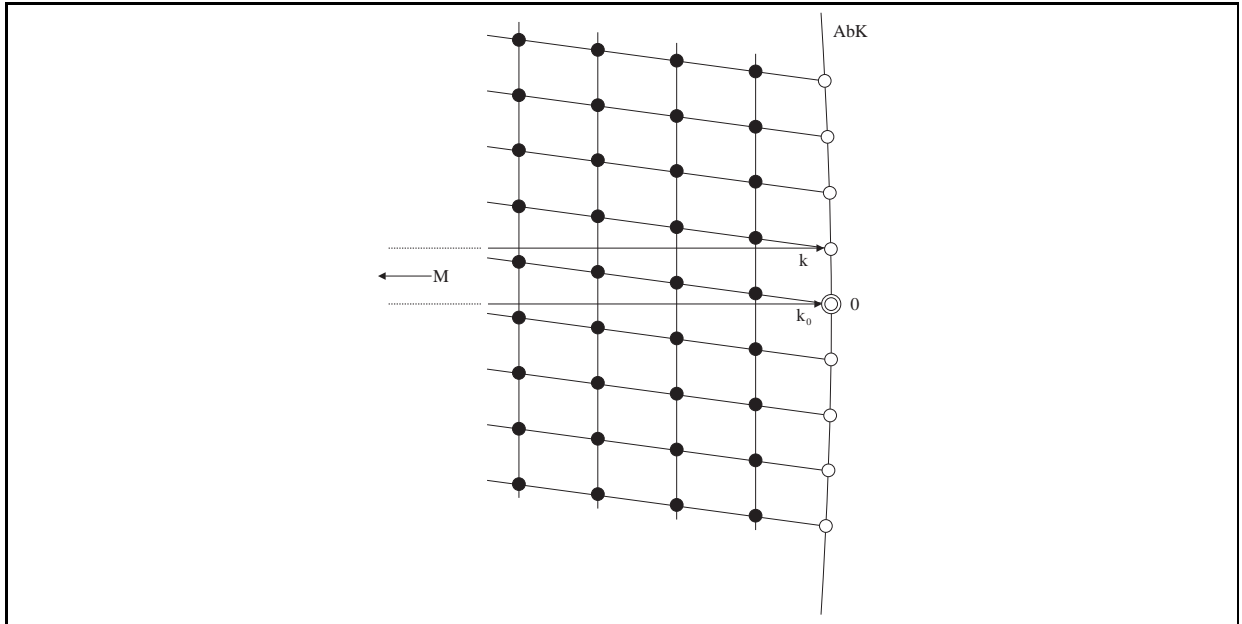


Abbildung 4.3: EWALD-Konstruktion für Beugung schneller Elektronen

$$Rd_{hkl} = \lambda F \quad (4.11)$$

wobei $2R$ den Durchmesser eines Beugungsringes zu $\langle hkl \rangle$ und F die Kamerakonstante (gerätespezifisch) angeben. Zur Auswertung der Beugungsbilder wurden diese eingescannt und mit einem speziellen Bildverarbeitungsprogramm ausgewertet [78]. Als Resultat wird eine radiale Intensitätsverteilung erhalten, in der die Maxima der Lage der Beugungsringe entsprechen.

In Abb. 4.4 sind die radialen Intensitätsverteilungen von Beugungsaufnahmen einer Plasmapolymer-Silber- (links, Schicht XVI) und einer -Gold-Compositschicht (rechts, Schicht XVII) unmittelbar nach einer thermischen Ausheizung im TEM gezeigt. Die zusätzlich eingezeichneten Balken entsprechen Lage und relativer Intensität von Beugungsreflexen der Kristallebenen angegebener Orientierung in einem Pulver des reinen Elementes [79]. Der Reflex höchster Intensität [111] wurde entsprechend 100 % gesetzt. Alle in den Beugungsbildern gefundenen Ringe können den Reflexen der Elemente Silber bzw. Gold zugeordnet werden. Die Bildung weiterer kristalliner Verbindungen wird daher ausgeschlossen. Die Intensitätsverhältnisse zwischen den Reflexen werden nicht korrekt wiedergegeben. Ursachen physikalischer Natur sind die fehlende Korrektur des Bildhintergrundes, da der Aufnahme Anteile der diffus streuenden Plasmapolymermatrix

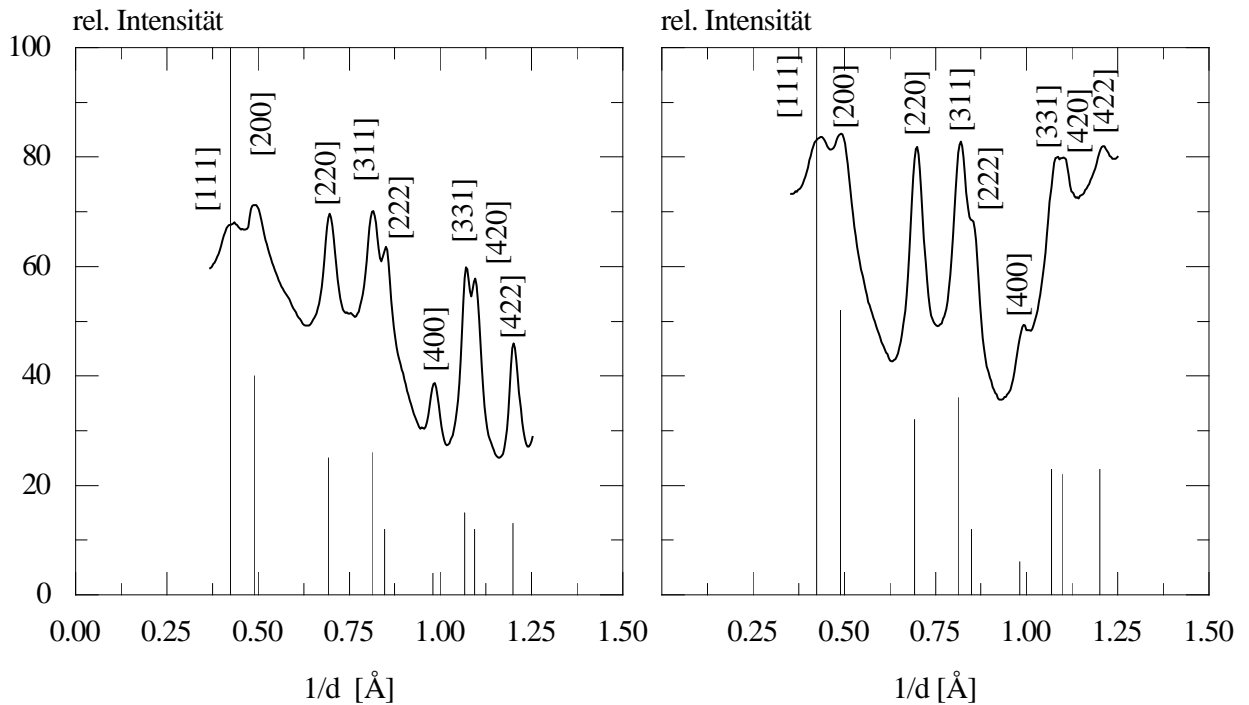


Abbildung 4.4: Analyse von Beugungsaufnahmen an Plasmapolymere-Metall-Compositschichten unmittelbar nach thermischer Behandlung im TEM: Radiale Intensitätsverteilung und Zuordnung der reziproken Gitterebenen; Silber (links), Gold (rechts)

überlagert sind und die fehlende Korrektur des nichtlinearen Zusammenhangs zwischen Intensität bei der Belichtung und Schwärzung des Negatives. Die Methode ermöglicht jedoch eine schnelle qualitative Analyse der kristallinen Probenbestandteile.

4.3 Elektronenstrahlolithografie an Polymeren / Plasmapolymere

Eine Veränderung der Eigenschaften der Plasmapolymere-Matrix während der Elektronenbestrahlung parallel zur angestrebten Mikrostrukturmodifizierung kann nicht ausgeschlossen werden. Vorab werden daher einige Aussagen zum charakteristischen Verhalten polymerer und speziell plasmapolymersierter Materialien zusammengestellt.

Das Wissen über das Verhalten von Polymeren und Plasmapolymere bei Elektronenbestrahlung stammt vor allem aus Untersuchungen zur Eignung als

Monomer	Herstellung	Dosis [$\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$]	Quelle/Bemerkungen
Positive Resistmaterialien			
MMA	P	800	Methylmetacrylat, [80]
MMA	PP	1000	[80]
MMA	PP	20 ... 640	[18]
MMA-TMT	PP	20	[80]
Negative Resistmaterialien			
HMDSO	P		[81], [82], [83]
TCA	P, LB		tricosynoic acid [84]
Styren	PP	8000	[11]
DC 705	P	10^5	Tetraphenyl-Tetramethyl-Trisiloxan, Kontaminationsschicht von Vakuum-pumpenöl, [85]

Tabelle 4.2: Untersuchungen zur Eignung dünner Schichten als Elektronenstrahlresist (Auswahl), P - Polymer, PP - Plasmapolymere, LB - Langmuir-Blodgett Schicht

Elektronenstrahlresist für die Halbleiterstrukturierung. Die Herstellung stetig kleiner werdender Strukturen stößt bei der Verwendung der konventionellen Photolithografie auf der Basis lichtempfindlicher (bis hin UV) Lacke an die physikalisch durch die Lichtwellenlänge gegebene Auflösungsgrenze. Die Verwendung von Röntgen- und Elektronenstrahlen im Lithografieprozeß wird damit zunächst an die Verfügbarkeit geeigneter Resistmaterialien gekoppelt.

Im Bereich der Elektronenstrahlolithografie wurden daher viele polymere Materialien getestet (vgl. Tab. 4.2). Dazu wurden die Schichten auf Si/SiO₂-Wafer abgeschieden. Die Elektronenstrahlolithografie an diesen Proben führt oft zum Problem der Belichtung von Probenbereichen außerhalb des Primärstrahles (PROXIMITY-Effekt). Ursache ist die Rückstreuung von Elektronen aus dem Substrat, die bei der Bestrahlung frei tragender Plasmapolymere-Metall-Compositschichten nicht möglich ist.

Die Elektronenbestrahlung soll im belichteten Teil des Resists Veränderungen der chemischen Struktur erzeugen, die diesen vom unbelichteten Ausgangsmaterial unterscheiden. Diese Strukturveränderungen werden durch einheitliche Verfahren überprüft, da das Interesse an der großtechnischen Anwendung der Resistmaterialien eine einfache Vergleichbarkeit erfordert. Durch Aufbringen von Lösungsmitteln oder Sputterprozesse werden der durch den Elektronenstrahl veränderte (*positive*) oder der unveränderte (*negative*) Resist abgetragen. Aus diesen Prozessen ergibt sich die Charakterisierung von

Resistmaterialien durch die Parameter *Kontrast* und *Empfindlichkeit*, die mit Kenngrößen der technologischen Entwicklungs- und Strukturierungsprozesse verknüpft sind.

Die einfallenden Primärelektronen (Energie im Experiment ≥ 8 keV) durchdringen die bedeckende Plasmapolymerschicht und werden im Substrat (HL-Fertigung) bzw. in der eingeschlossenen Metallschicht gestreut. Elastische Streuprozesse (insbesondere in Verbindung mit Mehrfachstreuung) führen dabei zur Streuung von Primärelektronen in Bereiche außerhalb des eindringenden Primärstrahles. Durch inelastische Streuprozesse kommt es zur Generation von Sekundärelektronen, deren Energie (≤ 50 eV) im Bereich der Bindungsenergien der organischen Moleküle (i.A. zwischen 1..10 eV) liegt. Damit können im Plasmapolymer Moleküle, Radikale und Ionen angeregt werden, die in Kettenspaltungs- oder Vernetzungsreaktionen relaxieren. Die Effizienz derartiger Prozesse kann mit den radiochemischen Koeffizienten G_s bzw. G_x für Spaltung (s) und Vernetzung (x) beschrieben werden, die die Anzahl der chemischen Reaktionen bezogen auf 100 eV absorbierte Energie angeben. Die Bestimmung des G-Wertes für einen Resist kann über die Messung der relativen Molekulargewichte vor (M_{n_0}) und nach der Bestrahlung ($M_{n,rad}$) erfolgen. Dabei gilt für eine Bestrahlungsdosis D:

$$\frac{1}{M_{n,rad}} = \frac{1}{M_{n_0}} + (G_s - G_x) \frac{D}{100 * N_A} \quad (4.12)$$

Die direkte experimentelle Bestimmung der Molekulargewichte bzw. einer Molekulargewichtsverteilung ist bei einer lateralen Auflösung im Mikrometerbereich derzeit noch nicht möglich.

Eine Auswahl von Untersuchungen zu dem Verhalten polymerer und plasmapolymersierter Resistmaterialien bei Elektronenbestrahlung ist in Tab. 4.2 zu finden. Zu Plasmapolymere der Monomere Benzen bzw. HMDSO und HMDSN sind explizit noch keine Ergebnisse bekannt. Für plasmapolymersiertes Styren und polymerisiertes HMDSO wurde ein negatives Resistverhalten gefunden. Diese Materialien sind den in der Arbeit verwendeten Plasmapolymere chemisch sehr ähnlich. Die in [11] angegebene Bestrahlungsdosis (Elektronen / Fläche) würde bei der externen Elektronenbestrahlung erst nach einer permanenten Bestrahlungszeit von mehreren Stunden erreicht (Abschätzung: Strahldurchmesser 10 μ m, Probenstrom $I_{pr} = 50$ nA), wird aber bei der TEM-Untersuchung der Proben überschritten (Abschätzung: Strahldurchmesser 0.5 μ m, Probenstrom $I_{pr} = 100$ nA, Beobachtungszeit > 15 min). Die Experimente zur *in situ* Ausheizung der Proben zeigten teilweise Effekte, die mit einem Verhalten der Plasmapolymermatrix als negativer Resist erklärbar werden (vgl. Abs. 5.3.3, 5.5).

4.4 Probenerwärmung und Kontamination

Die Energieverluste des Elektronenstrahles durch inelastische Streuung werden in der Probe nahezu vollständig in Wärme umgewandelt. In Zusammenhang mit den thermisch induzierten Mikrostrukturveränderungen ist von Interesse, ob die allein durch Bestrahlung im Elektronenmikroskop erzeugte Temperaturerhöhung dT_{ir} zum Auslöser werden kann.

Bei der Beobachtung der Proben im Elektronenmikroskop ohne *in situ* Ausheizung wurden keine Anhaltspunkte für Veränderungen gefunden. Die maximale Fokussierung des Elektronenstrahles bei Vergrößerungen bis 100000fach und anschließende Beobachtung eines Probenbereiches für Zeiten $> 15\text{min}$ führte zu keinen sichtbaren Veränderungen. In den Metallpartikeln wurden keine Veränderungen von Korngrenzen bzw. Rekristallisationsprozesse gefunden, im Plasmapolymer wurden keine Zerstörungen beobachtet. Experimentell wurden Temperaturerhöhungen von bis zu 3 K bei vergleichbaren Bestrahlungsbedingungen an dünnen Kupferschichten gefunden [76]. Temperaturerhöhungen in diesem Bereich haben einen vernachlässigbaren Einfluß auf den Ablauf von Mikrostrukturveränderungen. Ansätze zur theoretischen Beschreibung der Probenerwärmung werden in [86], [87], [88] angegeben. Diese sind bei der Annahme eines Mehrlagensystems aber nicht verwendbar und erfordern eine bessere Kenntnis des Wärmeleitvermögens des Schichtsystems.

Der einfallende Elektronenstrahl kann neben der Probenerwärmung auch zur Kontamination der Probe führen. Dabei entsteht durch Vernetzung der an der Probenoberfläche adsorbierten Kohlenwasserstoffmoleküle eine dünne Schicht, die als Kontrastveränderung teilweise nach kurzer Beobachtungszeit nachweisbar ist (Abb. 5.12, 5.15). Ursachen sind die Bildung von Adsorbatschichten an der Probenoberfläche während des Transportes von Präparationskammer zum Elektronenmikroskop bzw. die weitere Adsorption von Molekülen des Restgases im Elektronenmikroskop, insbesondere von kohlenstoffhaltigen Rückständen der Pumpenöle. Im Elektronenmikroskop CM 20 FEG ist diese Kontaminationsquelle auf Grund des besseren Arbeitsdruckes in der Probenkammer, der Verwendung einer Ionengetterpumpe und von Kühlfingern zur Adsorption wesentlich schwächer als im JEM 100 CX. Eine Nutzung erfolgte bereits bei der Herstellung eines *contamination resist*. Dabei wird die Bildung der Kontaminationsschicht durch Elektronenbestrahlung gezielt verstärkt und diese als negativer Resist verwendet [85].

Kapitel 5

Beobachtung thermisch induzierter Mikrostrukturveränderungen im TEM

5.1 Versuchsaufbau und Aussagen zur Temperatur

Die Probenuntersuchung im Transmissionselektronenmikroskop ermöglicht bei der Verwendung spezieller Halter die geregelte Erwärmung der Probe und parallel dazu (in situ) deren Beobachtung. In Abb. 5.1 ist der verwendete Aufbau für die Untersuchungen im TEM CM 20 FEG dargestellt. Das Elektronenmikroskopnetzchen mit der aufliegenden Probe (b) wird im Unterschied zur konventionellen Untersuchung auf einen Wolfram-Ring (a) in einen heizbaren Probenhalter eingelegt und mit einem Sprengring (c) gesichert. Die Probenaufnahme wird über eine Heizwendel (P) mit einem externen, regelbaren Netzteil erwärmt, der thermische Kontakt zur Probe durch die zusätzlichen Ringe verbessert. Die Temperaturmessung erfolgt durch ein im Probenhalter integriertes Thermoelement, dessen Spannung (U_{th}) zur Regelung der Heizleistung verwendet wird. Die maximal einstellbare Temperatur am Probenhalter T_{ph} beträgt ca. 1400 K, die Heizrate liegt technisch bedingt bei maximal 400 Kmin^{-1} .

Versuche mit Plasmapolymer-Metall-Compositschichten ermöglichten teilweise eine Ausheizung der Proben bis $T_{ph} = 1000 \text{ K}$. In einem Zeitraum bis zu 15 min nach Erreichen der eingestellten Temperatur am Probenhalter wurden im TEM keine Hinweise auf eine Zerstörung des Plasmapolymers gefunden.

Eine derartige Temperaturbeständigkeit von Plasmapolymere ist bisher nicht bekannt. Zur Erklärung müssen mehrere Effekte berücksichtigt werden. Es besteht die Möglichkeit

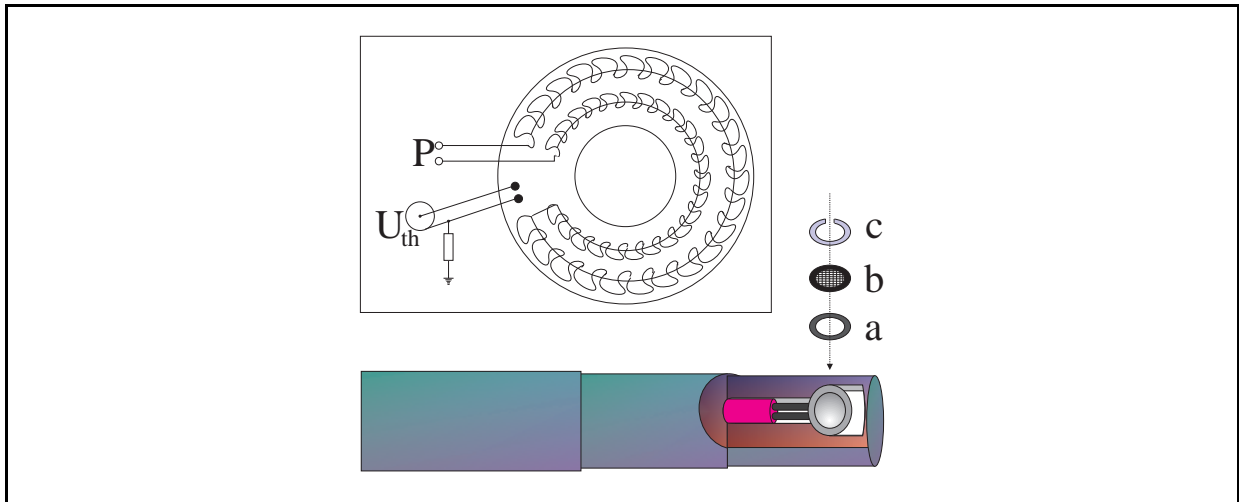


Abbildung 5.1: Prinzip der Probenheizung im TEM CM 20 FEG (links), Initiierung von Mikrostrukturveränderungen nur in Nähe des Netzchensteges als Folge eines Temperaturgradienten in der Probe (rechts)

einer Differenz zwischen der tatsächlichen Temperatur am beobachteten Probenort und der eingestellten Temperatur T_{ph} am Probenhalter. Das die Probe tragende Elektronenmikroskopnetzchen befindet sich an seinem Rande im thermischen Kontakt mit dem erhitzten Probenhalter. Die Probe liegt auf den Netzchenstegen auf und wird an diesen gestützt. Dabei wird der thermische Kontakt hergestellt. Die Erwärmung der beobachtbaren, nicht aufliegenden Probenbereiche erfolgt durch Wärmeleitung innerhalb der Probe. Durch diesen Aufbau sind Verluste an den thermischen Kontaktstellen und durch geringe Wärmeleitung innerhalb der Probe möglich. In der Konsequenz wird die eingestellte Temperatur T_{ph} am beobachteten Probenort nicht erreicht. Mit zunehmender Entfernung vom Netzchensteg sollte ein Temperaturgradient in der Probe entstehen. Dem entsprechen die Beobachtungen aus Abb. 5.1 (rechts). Gezeigt wird die TEM-Aufnahme eines Netzchensteges mit aufliegender Plasmapolymers-Gold-Compositschicht (XVII) in geringer Vergrößerung. Die sichtbaren Punkte in geringer Entfernung vom Netzchensteg zeigen thermisch induzierte Veränderungen an den eingelagerten Goldpartikeln (analog in Abb. 5.4 b), die zu einem erhöhten Kontrast dieser Partikel führen. Veränderungen dieser Art sind mit zunehmender Entfernung vom Netzchensteg nicht mehr zu beobachten. Die ausschließliche Beobachtung der Veränderungen in Stegnähe zeigt, daß nur in diesem Probenbereich die zur Aktivierung notwendige Temperatur erreicht wurde.

In der Konkurrenz dazu stehen Experimente zur thermischen Ausheizung von Plasmapolymers-Indium-Compositschichten bei der Verwendung eines gleichen

Plasmapolymers. Dazu wurde der Probenhalter auf die Schmelztemperatur von Indium $T_{\text{ph}} = T_{\text{s,In}} = 429 \text{ K}$ erwärmt. Auch bei großer Entfernung des beobachteten Probenortes vom Netzensteg wird unmittelbar nach Erreichen der eingestellten Temperatur eine Veränderung des Elektronenbeugungsbildes gefunden. Der Übergang von den scharfen Beugungsringen der polykristallinen Indiumpartikel zu einem diffusen Kontrast belegt das Schmelzen der Partikel. Dabei werden keine Temperaturdifferenzen zwischen Probenhalter und beobachteten Probenort nachgewiesen.

Zur genaueren Untersuchung werden analoge Untersuchungen an Metallen vorbereitet, deren Schmelztemperaturen näher an dem für Mikrostrukturveränderungen von Silber- und Goldpartikeln wichtigen Temperaturbereich von ca. 650 bis 950 K liegen. Ergänzend soll mit thermogravimetrischer Analyse und Massenspektroskopie die thermisch ausgelöste Dekomposition des Plasmapolymers untersucht werden und eine Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit erfolgen.

Als Konsequenz wurden bisher sämtliche elektronenmikroskopischen Beobachtungen während *in situ* Ausheizungen in Netzenmaschen am Netzrande sowie in Nähe der Netzenstege durchgeführt. In den folgenden Diskussionen werden die Temperaturen am Probenhalter T_{ph} verwendet. Diese Einstellungen sind reproduzierbar und machen die verschiedenen Heizregime miteinander vergleichbar.

5.2 Chemische Reaktionen

Neben den gezielten Mikrostrukturveränderungen an Plasmapolymer-Metall-Compositschichten sind unerwünschte chemische Reaktionen unter Monomer- bzw. Restgasbeteiligung im Vakuumrezipienten oder an Luft während des Transfers der Proben zwischen den einzelnen Untersuchungsschritten denkbar.

In [89] wird auf die Bildung von Ag_2O -Schichten auf dünnen Silberschichten durch Adsorption von atomarem Sauerstoff hingewiesen, deren Dicke nicht größer als 2-3 nm wird. Diese Schichten desorbieren bei Temperaturen $> 473 \text{ K}$. Elektronenmikroskopische Untersuchungen sind zusätzlich von einer Belastung der Probe durch die Elektronenexposition begleitet. Diese führt zu einer extrem schnellen Dekomposition von Silberoxid, so daß dieses nur unter besonderen Vorkehrungen beobachtet und nachweisbar ist [90], als Endprodukt einer chemischen Veränderung der Probe bei den Untersuchungen jedoch nicht von Bedeutung ist.

Neben der Oxidbildung ist die Entstehung von Silbersulfid Ag_2S unter Laborbedingungen möglich. Ausführliche Untersuchungen mittels Ellipsometrie und Transmissionselektronenmikroskopie zum Wachstum von Silbersulfidschichten auf

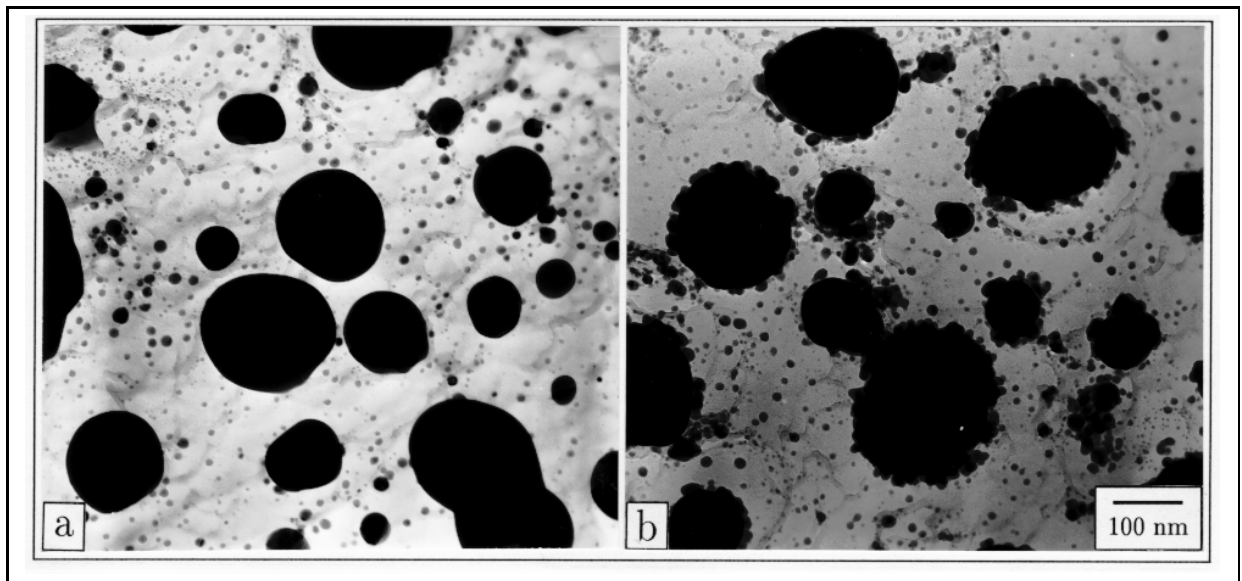


Abbildung 5.2: Ag₂S-Bildung an freien Silberpartikeln; vor Lagerung (a), Bildung der Aggregate an den Partikelrändern bei fehlender Plasmapolymerschutzschicht nach 30 d (b)

verdampften Silber werden in [91] beschrieben. Wesentliche Aussagen sind dabei die Feststellung einer Wachstumsrate von ca. 0.6 Åh^{-1} im Anfangsstadium, die mit zunehmender Silbersulfidschichtdicke bis zur Größenordnung von 2 Åd^{-1} sinkt sowie der transmissionselektronenmikroskopische Nachweis der Bildung charakteristischer, kugelförmiger Silbersulfid-Aggregate. Die Wachstumsraten wurden jedoch an freien Silberpartikeln beobachtet, die nicht durch ein Matrixmaterial geschützt und gezielt mit Stickstoff angereicherter Luft ausgesetzt waren.

An einer Plasmapolymerschicht mit aufgedampften Silberpartikeln (Schicht XVIII), die ohne Plasmapolymerschutzschicht hergestellt wurde, konnten im Anschluß an eine Lagerung an Luft nach 30 d ebenfalls die in [91] beschriebenen Aggregate beobachtet werden. Diese bildeten sich an der Peripherie der Silberpartikel (Abb. 5.2, b) und sind leicht durch Elektronenbeugung zu identifizieren. Bei der vollständigen Einlagerung der Silberpartikel in die Plasmapolymersmatrix wurden derartige Aggregate auch nach Zeiträumen von mehr als 12 Monaten nicht gefunden. Der Abstand zwischen Herstellung und Untersuchung der Probe ist wesentlich kürzer.

Stabile Oxide von Gold existieren nicht.

Auf Grund dieser Aussagen werden die Experimente zu Mikrostrukturveränderungen ohne Berücksichtigung der Bildung von chemischen Verbindungen mit Silber und Gold diskutiert. Bei der Einlagerung anderer Materialien in Plasmapolymerschichten

wurden jedoch auch chemische Veränderungen im Elektronenmikroskop nachgewiesen (z.B. Oxidbildung an Plasmapolymer-Indium-Compositschichten [29]).

5.3 In situ Untersuchungen an Plasmapolymer-Silber-Compositschichten

Nachdem die Untersuchung von Plasmapolymer-Metall-Compositschichten nach der Herstellung und nach *ex situ* Ausheizungen bzw. Laser-Bestrahlungen z.T. gravierende Unterschiede in der Mikrostruktur der Proben zeigte, sollte die Entstehung dieser Unterschiede direkt beobachtet werden. Bei verschiedenen Partikelgrößen- und -formverteilungen werden dabei unterschiedliche Veränderungen beobachtet, so daß die Experimente in Abhängigkeit vom Mikrostrukturtyp (MST) der Proben vor dem Beginn der Ausheizung dargestellt werden. Die Aufheizregime unterscheiden sich in Abhängigkeit vom untersuchten Effekt und werden zusätzlich erläutert.

5.3.1 Mikrostrukturtypen 1 und 2A

Für erste Untersuchungen wurde auf einer Plasmapolymer-Silber-Compositschicht (Schicht XVI) ein ausgewählter Probenbereich beobachtet und die Temperatur schrittweise erhöht. Abb. 5.3 zeigt die Mikrostruktur der Probe nach Ende der thermischen Ausheizung bei 910 K. Im Teilbild (oben) kann zwischen zwei Bereichen mit wesentlich voneinander verschiedener Mikrostruktur unterschieden werden, die in den Bildern (unten) höher aufgelöst sind. Der Probenbereich aus Abb. 5.3 (oben, links) wurde während der Ausheizung ununterbrochen beobachtet und damit elektronenbestrahlt, während der Probenbereich (rechts) erst nach dem Ende der Ausheizung und darauf folgender Abkühlung untersucht wurde. Im permanent beobachteten Probenbereich ist die Mikrostruktur der Probe gegenüber der Herstellung nur wenig verändert. Charakteristisch ist die Entstehung von Bereichen ohne Silberpartikel, deren Größe einige 10 nm bis > 100 nm erreicht und deutlich von den Plasmapolymereinschlüssen vor Beginn der Ausheizung unterscheidbar ist. Diese Bereiche entstanden in den ersten Minuten nach Erreichen der zunächst eingestellten Temperatur von 470 K. Die sehr schnell erfolgende Umlagerung der Silberpartikel konnte nicht weiter aufgelöst werden.

Gleichzeitig erfolgte eine Wanderung des beobachteten Bildausschnittes im Elektronenmikroskop, die ständig korrigiert werden mußte. Ursache für diese Bewegung ist die thermische Ausdehnung der Plasmapolymermatrix. Diese führt an den freitragenden Proben außerdem zu einer Durchbiegung. Die Größenordnung der Durchbiegung ist

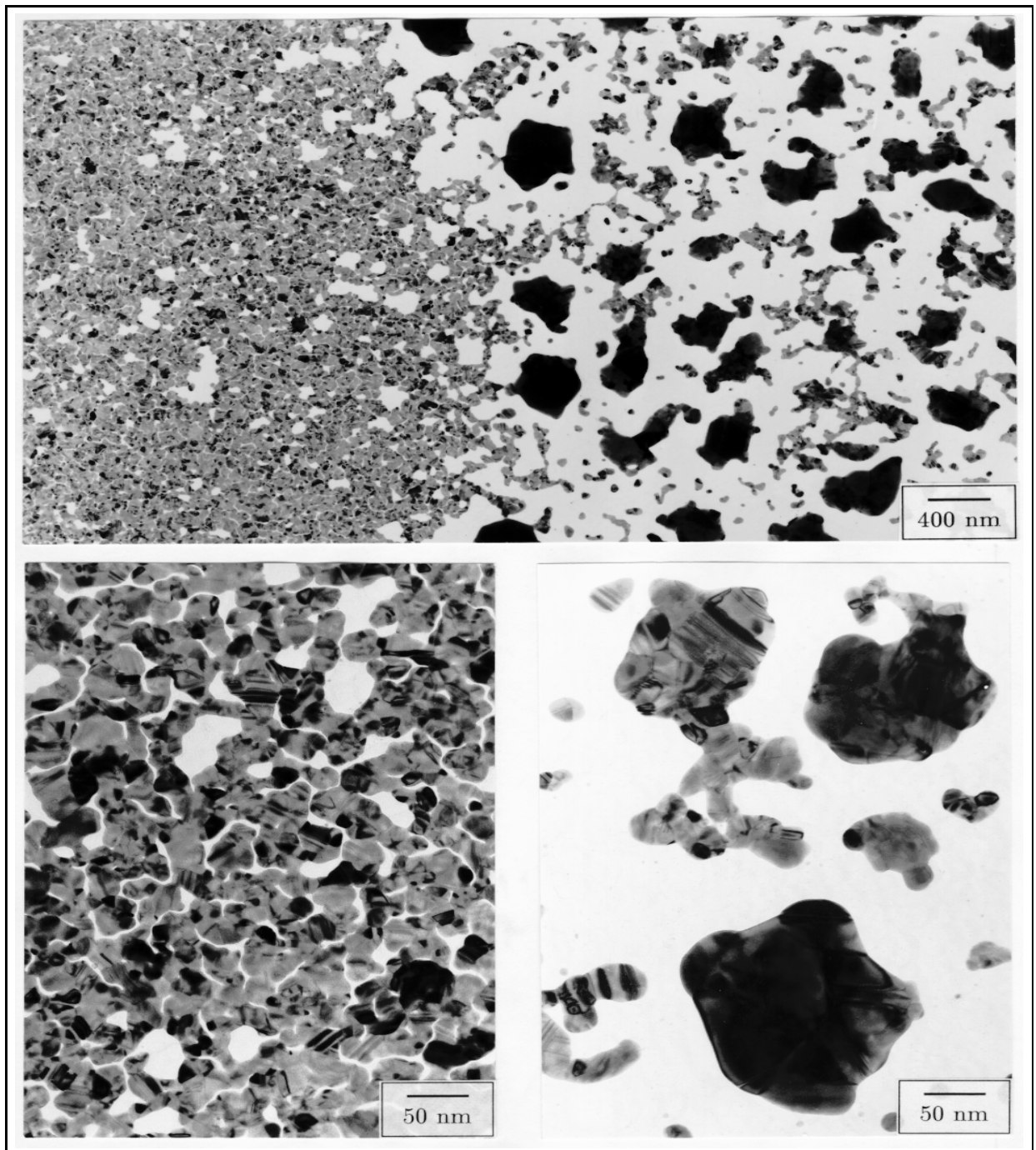


Abbildung 5.3: Mikrostrukturveränderungen einer Plasmapolymer-Silber-Compositschicht nach thermischer Ausheizung bis 910 K; Verzögerung durch Härten der Matrix bei Elektronenexposition (oben links) - Fortgeschrittene Veränderungen (oben rechts), Detailvergrößerungen aus beiden Bereichen (unten)

geringer als ein Mikrometer und wird bei einer Korrektur der euzentrischen Höhe der Probe im TEM festgestellt.

Nach der Abkühlung der Probe auf Normaltemperatur wurde die in Abb. 5.3 (unten, rechts) dargestellte Mikrostruktur in den während der Ausheizung nicht beobachteten Probenbereichen gefunden. Charakteristisch ist das Vorhandensein einzelner sehr großer (bis > 200 nm) Silberpartikel. Der Kontrast dieser Partikel ist im Elektronenmikroskop wesentlich stärker als der Kontrast der ursprünglichen Schicht. Daher wird für diese Partikel ein größerer vertikaler Durchmesser im Vergleich zur Schichtdicke der Compositschicht vor Beginn der Ausheizung angenommen. Das in diesen gewachsenen Silberpartikeln zusätzlich versammelte Material muß aus den angrenzenden Probenbereichen stammen, da während der thermischen Behandlung keine externe Stoffzuführung erfolgte. Mit Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) konnte in diesen angrenzenden Bereichen kein Silber mehr nachgewiesen werden.

Die unterschiedlichen Veränderungen zwischen dem *in situ* beobachteten und dem nach Abkühlung der Probe untersuchten Bereich werden durch eine modifizierte Plasmapolymermatrix auf Grund der Elektronenexposition während der Beobachtung erklärt. Diese führt bei plasmapolymerisiertem Benzen überwiegend zu Vernetzungsreaktionen, so daß im Resultat die Matrix verfestigt und die Umlagerung des Silbers in dem erreichten Temperaturbereich stärker behindert wird. Als Schlußfolgerung wurde bei weiteren Versuchen die Elektronenexposition der Probe verringert, indem der Strahl während der Ausheizung ausgeblendet wurde und nur kurzzeitig zur Orientierung und Belichtung der Aufnahmen auf die Probe einfiel.

Auf diese Art wurden die in Abb. 5.4 gezeigten charakteristischen Stadien der Mikrostrukturentwicklung (Schicht XIX) gefunden. Abb. 5.4 a) zeigt dabei die Mikrostruktur vor Beginn der Ausheizung. Nach Erreichen der zunächst eingestellten Temperatur $T_{ph} = 540$ K setzt die Bildung der silberfreien Bereiche ein. An deren Rändern entstehen parallel dazu große Silberpartikel, die noch mit der verbliebenen Schicht verbunden sind. Bei der weiteren Temperaturerhöhung bis $T_{ph} = 610$ K wird dieser Prozeß beschleunigt und dehnt sich auf die gesamte Probe aus (Abb. 5.4 c). Es entstehen erste isolierte Partikel, die von den Resten der ursprünglichen Schicht getrennt sind (Abb. 5.4 d). Nach der Erhöhung der Temperatur auf $T_{ph} = 770$ K ist die Mikrostruktur der Probe komplett verändert, weitere Veränderungen finden auch nach längerem Warten nicht mehr statt. Die Probe enthält jetzt ausschließlich voneinander getrennte Partikel mit einer breiten Form- und Größenverteilung.

Die veränderte Mikrostruktur entsprechend der Stadien a), b) und c) aus Abb. 5.4 ist neben der Hellfeld-Aufnahme auch in den Beugungsbildern (Abb. 5.5) nachweisbar. In Abb. a) sind kontinuierliche Beugungsringe zu beobachten, die durch die Vielzahl kleiner

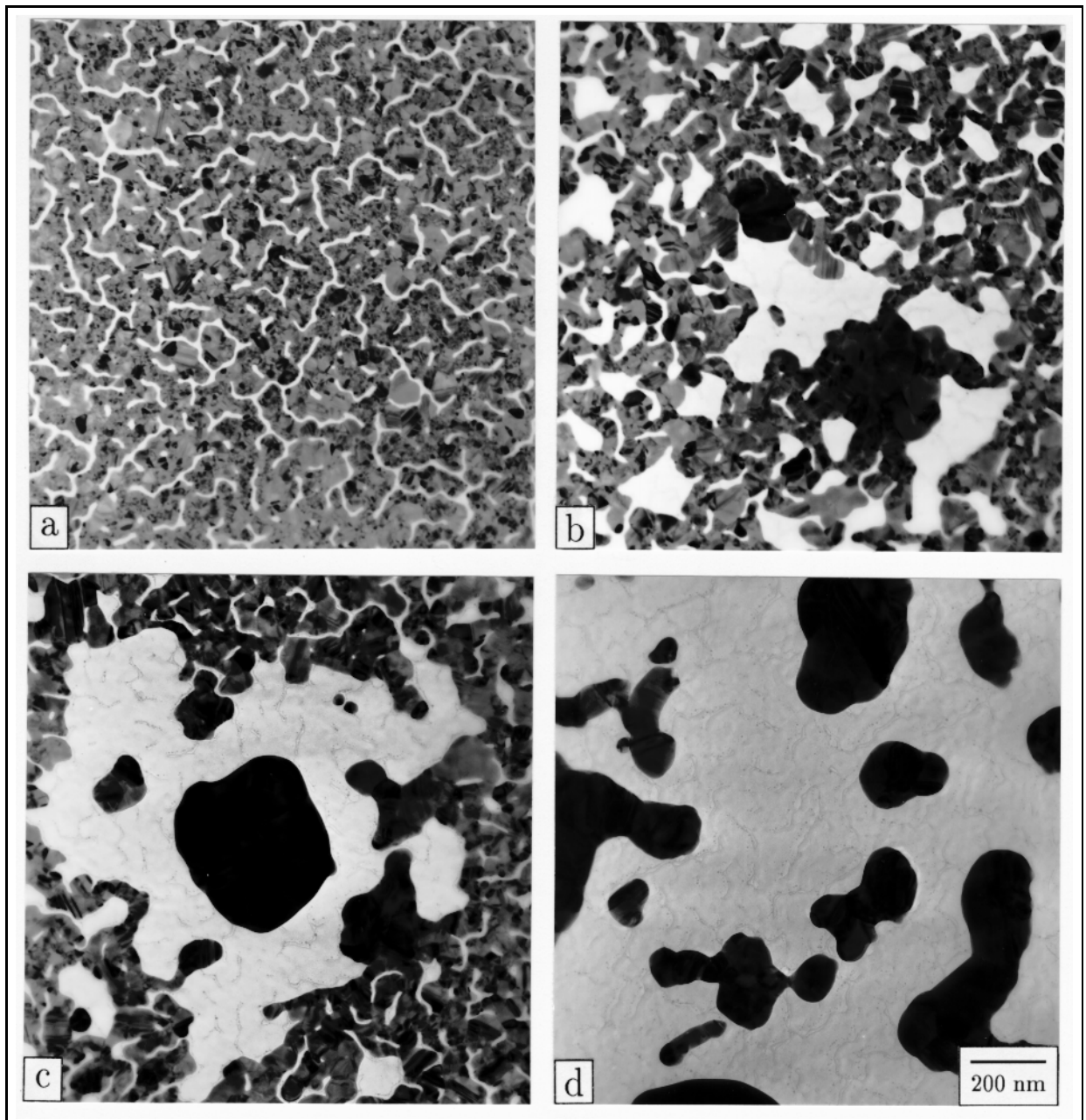


Abbildung 5.4: Stadien der Mikrostrukturveränderungen bei thermischer Ausheizung: a - Probe nach Herstellung, b - Verbreiterung der Plasmapolymerkanäle und Entstehung silberfreier Bereiche, c - beginnendes Wachstum großer Einzelpartikel und Verarmung der Umgebung, d - Compositschicht mit isolierten Einzelpartikeln

Kristallite unterschiedlicher Orientierung entstehen (vgl. Abs. 4.2). In Abb. b) ist die Auflösung der kontinuierlichen Ringe in diskrete Reflexe beobachtbar. Diese entstehen

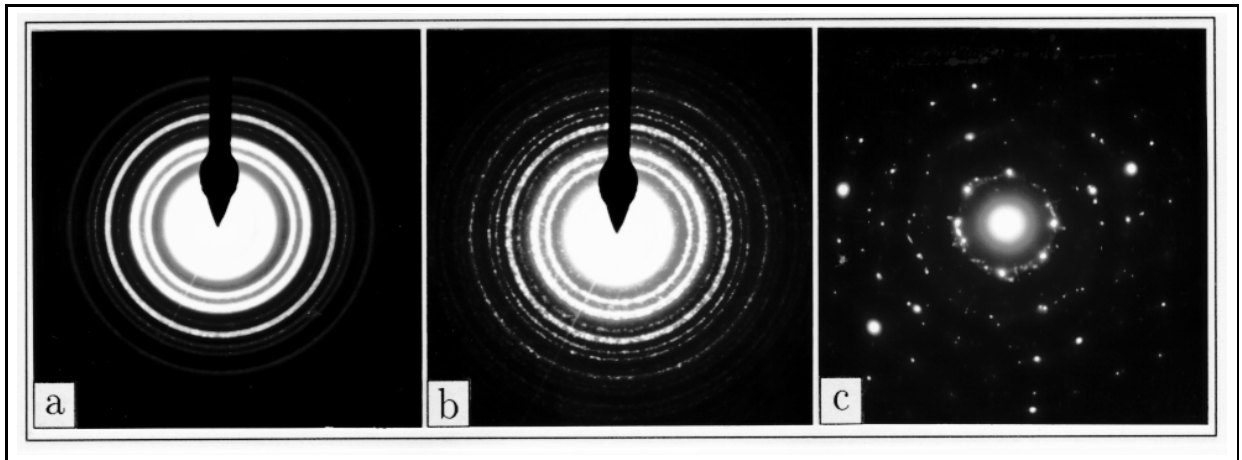


Abbildung 5.5: Veränderungen im Beugungsbild während thermischer Ausheizung: a - Probe nach Herstellung, b - Entstehung vergrößerter Einzelkristallite und Aufreißen der geschlossenen Schicht, c - Einzelner Silberpartikel in Feinbereichsbeugung

durch das Wachstum von Kristalliten in bevorzugten Richtungen, das effektiv zu einer verringerten Vielfalt der Orientierungen führt. Abb. c) zeigt das Beugungsbild eines einzelnen in Feinbereichsbeugung beobachteten Partikels. Der Partikel besteht aus einer geringen Anzahl unterschiedlich orientierter Kristallite. Deren Reflexe sind als einzelne Punkte in der Beugungsaufnahme auflösbar.

5.3.2 Mikrostrukturtypen 2B und 3A

Abb. 5.6 a) zeigt eine Plasmapolymer-Silber-Compositschicht (Schicht IV) vom MST 2B vor dem Beginn der thermischen Ausheizung. Einzelne Partikel haben extrem unregelmäßige Formen, in den dazwischenliegenden Plasmapolymerkanälen sind vereinzelt Silberpartikel im Größenbereich von < 10 nm zu finden.

Nach dem Erreichen der Temperatur $T_{ph} = 770$ K und 30 minütigem Tempern sind zunächst keine offensichtlichen Veränderungen der Mikrostruktur zu beobachten (Abb. 5.6 b). In den Plasmapolymerkanälen ist jedoch nur noch eine geringe Anzahl der sehr kleinen Partikel zu finden. Die Größe und Gestalt der übrigen Partikel sind nicht verändert.

Befinden sich zwei Partikel vor der Ausheizung in einem sehr geringen Abstand voneinander, wird während des Temperns mitunter eine gegenseitige Berührung der Partikel beobachtet, die nicht zu einer Koaleszenz der Partikel führt. Die Berührung der Partikel ist nur scheinbar und durch die thermische Ausdehnung des Plasmapolymers in Verbindung mit der Durchbiegung des freitragenden Mehrlagensystems zu erklären (Abb. 5.7). Mit

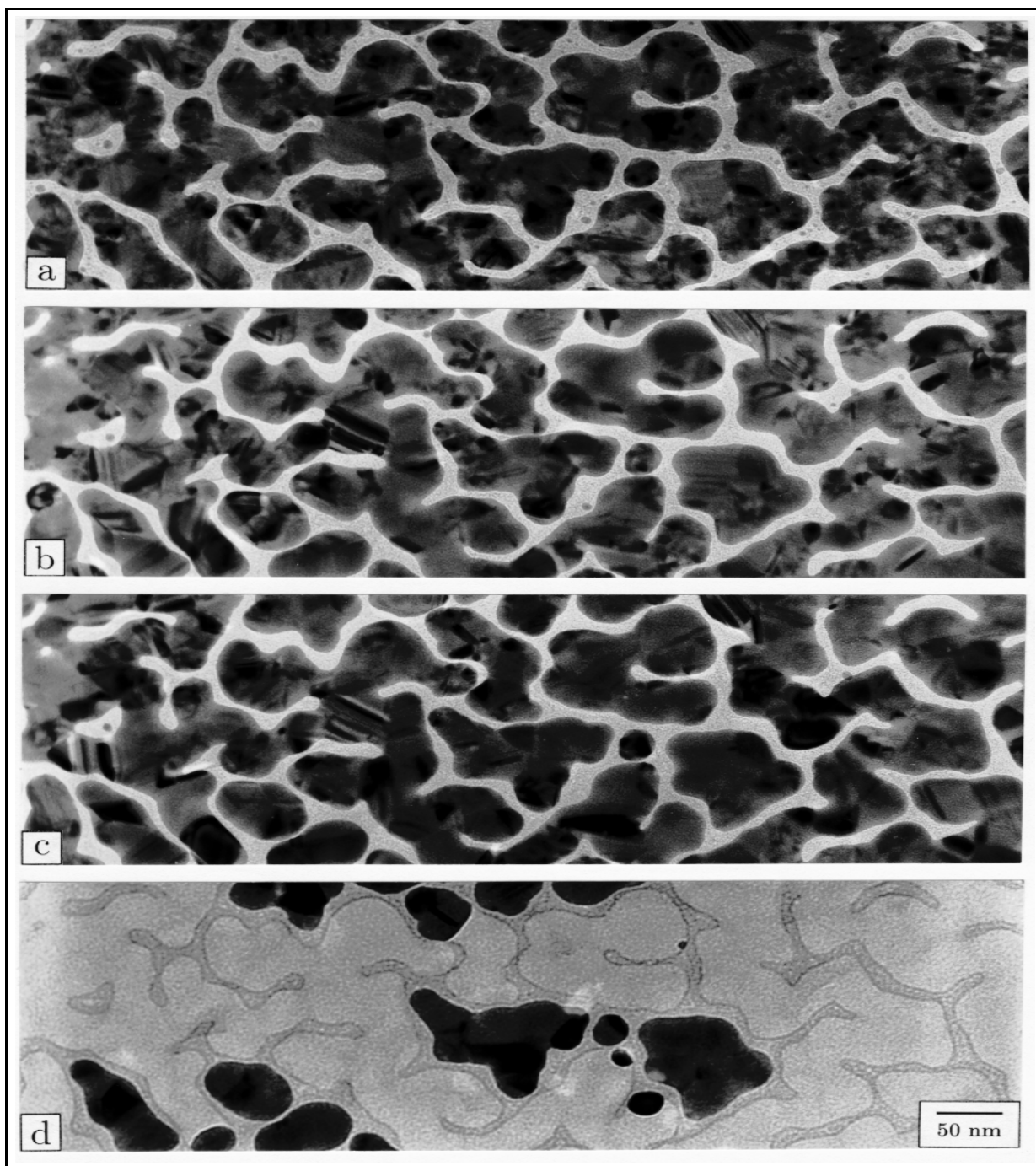


Abbildung 5.6: Mikrostrukturveränderungen einer Plasmapolymer-Silber-Compositschicht während thermischer Ausheizung bis $T_{ph} = 970$ K; a - Probe vor Beginn Ausheizung, b - Verschwinden kleiner Metallpartikel aus den Plasmapolymerkanälen, c - Rekristallisation, d - Einsetzende Zerstörung der Schicht

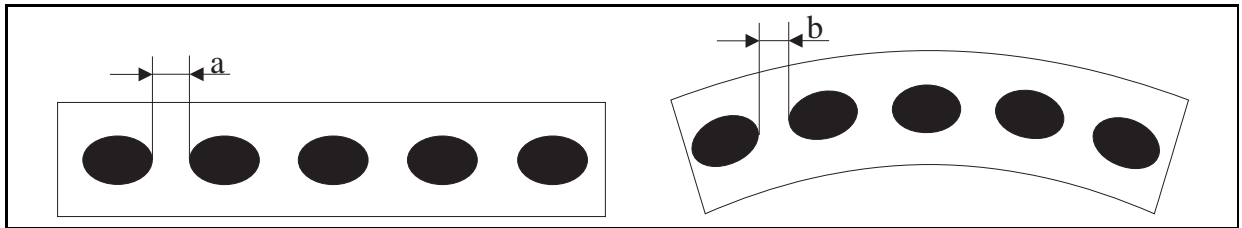


Abbildung 5.7: Veränderung der Abstände zwischen eingelagerten Metallpartikeln als Folge thermischer Ausdehnung der Plasmapolymermatrix, $a > b$

einer geringen Kippung des Probenhalters kann die Beobachtung des unveränderten Partikelabstandes wieder ermöglicht werden.

Abb. 5.6 c zeigt die Probe nach der Erwärmung auf $T_{ph} = 870$ K. Die Anzahl der sehr kleinen Partikel in den Plasmapolymerkanälen hat weiter abgenommen, während die äußere Gestalt und die Größe der restlichen Partikel unverändert sind. Im Vergleich zur Abb. 5.6 a) wird jedoch die geringere Variation des Kontrastes innerhalb der einzelnen Partikel deutlich. Dies kann mit einem Ausheilen von Korngrenzen innerhalb der polykristallinen Partikel erklärt werden. Dabei wächst die mittlere Größe der einzelnen Kristalldomänen. Diese Veränderung wird an anderer Stelle in den Dunkelfeld(DF)-Abbildungen (Abb. 5.13) noch einmal verdeutlicht. Als Ursache der Veränderungen in der Struktur der Silberpartikel werden Rekristallisationsprozesse angesehen (Diskussion Kap. 7.2).

An einzelnen Probenstellen entstehen bereits silberfreie Bereiche (nicht im abgebildeten Probenausschnitt sichtbar). Nach einer weiteren Temperaturerhöhung auf $T_{ph} = 700$ K setzt dieser Prozeß großflächig auf der gesamten Probe ein (Abb. 5.6 d) und wird beschleunigt. In der Plasmapolymermatrix werden Kontraste sichtbar, deren Kontur den vorher eingelagerten Partikeln entspricht. Mit EELS-Untersuchungen konnte an diesen Probenstellen kein Silber mehr nachgewiesen werden. Abkürzend wird der Effekt im weiteren mit *Abdruckbildung* bezeichnet. Im Unterschied zu den in Abb. 5.3 und 5.4 gezeigten Proben werden keine vergrößerten Einzelpartikel beobachtet. Es wird daher eine fortgeschrittene thermische Zersetzung der Plasmapolymermatrix mit Zerstörung des Mehrlagensystems angenommen, so daß Silberpartikel durch unterschiedliche Prozesse (Sublimation, Herausfallen) aus der Probe entfernt werden können.

5.3.3 Mikrostrukturtyp 3B

Experimente zum Tempern von Proben des MST 3B unter vergleichbaren Bedingungen zu den Proben der MST 1 bis 3A (schrittweise Temperaturerhöhung bis $T_{ph} = 920$ K, dazu

verwendete Gesamtzeit bis 1 h) ergaben keine offensichtlichen Mikrostrukturveränderungen. Daher wurden für die weiteren Experimente die Proben sofort bis zur geplanten Endtemperatur geheizt und für längere Zeiten auf dieser belassen. Der Elektronenstrahl des TEM wurde während der Wartezeit zwischen den Aufnahmen zur geringeren Belastung der Probe abgeblendet. Auch Versuchsreihen mit einer Ausheizdauer von 8 h ergaben bei schrittweise gesteigerter Endtemperatur bis hin zu $T_{\text{ph}} = 670 \text{ K}$ keine Veränderungen in der Mikrostruktur.

Die TEM-Aufnahmen einer thermischen Ausheizung über diese Temperaturen hinaus sind in Abb. 5.8 zusammengefaßt. Während der Aufheizung der Plasmapolymer-Silber-Compositschicht (Schicht IV) bis zur Endtemperatur von $T_{\text{ph}} = 770 \text{ K}$ über einen Zeitraum von 3 min wurden keine Änderungen der Mikrostruktur beobachtet. Die Abb. 5.8a zeigt 15 min nach Erreichen der Temperatur die unveränderte Probe. Nach einer Zeit von 135 min (Abb. 5.8b) haben die kleinsten Silberpartikel ($< 10 \text{ nm}$) im Bildausschnitt eine verminderte Größe. An den größeren Partikeln sind keine Veränderungen feststellbar. In Abb. 5.8c ist das Fortschreiten des Prozesses nach 220 min zu beobachten. Mehrere der in Abb. 5.8b noch beobachteten Partikel sind nach der weiteren Temperung nicht mehr zu finden, während die Größe weiterer kleiner Partikel abgenommen hat.

Qualitativ gleiche Änderungen der Partikelgröße wurden bei weiteren Versuchen zur thermischen Ausheizung und deren Ausdehnung bis auf 8 h gefunden. Als Ursache für die allmähliche Partikelverkleinerung wird die atomare Diffusion des Silbers von den kleinen hin zu den größeren Partikeln angenommen (OSTWALD-Reifung). Die theoretische Vorstellung des Effektes und dessen Anwendung auf die Analyse von Partikelgrößenverteilungen erfolgen in Kap. 7.3.3. Aus dem langsamen Ablauf der Diffusion bei den im Experiment verwendeten Temperaturen ergibt sich ein großer Zeitbedarf (vgl. Abs. 7.3.3) bis zu einer deutlichen Veränderung der Partikelgrößenverteilungsfunktion. Eine weitere elektronenmikroskopische *in situ* Untersuchung des Effektes konnte bei einem dazu notwendigen Zeitbedarf von mehreren Tagen noch nicht realisiert werden.

Eine Beschleunigung der mit der OSTWALD-Reifung verbundenen Diffusionsvorgänge ist formal durch eine weitere Temperaturerhöhung möglich. Im folgenden Experiment werden allerdings bei Temperaturen $T_{\text{ph}} > 770 \text{ K}$ Effekte gefunden, die derzeit mit beginnender thermischer Dekomposition der Plasmapolymermatrix erklärt werden. Vor der Durchführung weiterer Untersuchungen zur OSTWALD-Reifung wird daher ein besseres Verständnis der thermischen Eigenschaften des Plasmapolymers angestrebt.

Die Entwicklung der Mikrostruktur bei der Ausheizung einer Schicht (Schicht III) über $T_{\text{ph}} = 770 \text{ K}$ hinaus ist in Abb. 5.9 dargestellt. Im Temperaturbereich bis 770 K erfolgen analoge Veränderungen durch das Verschwinden der kleinen Partikel im Größenbereich kleiner 10 nm . Bei der Temperaturerhöhung auf 870 K (Abb. 5.9 b) setzen

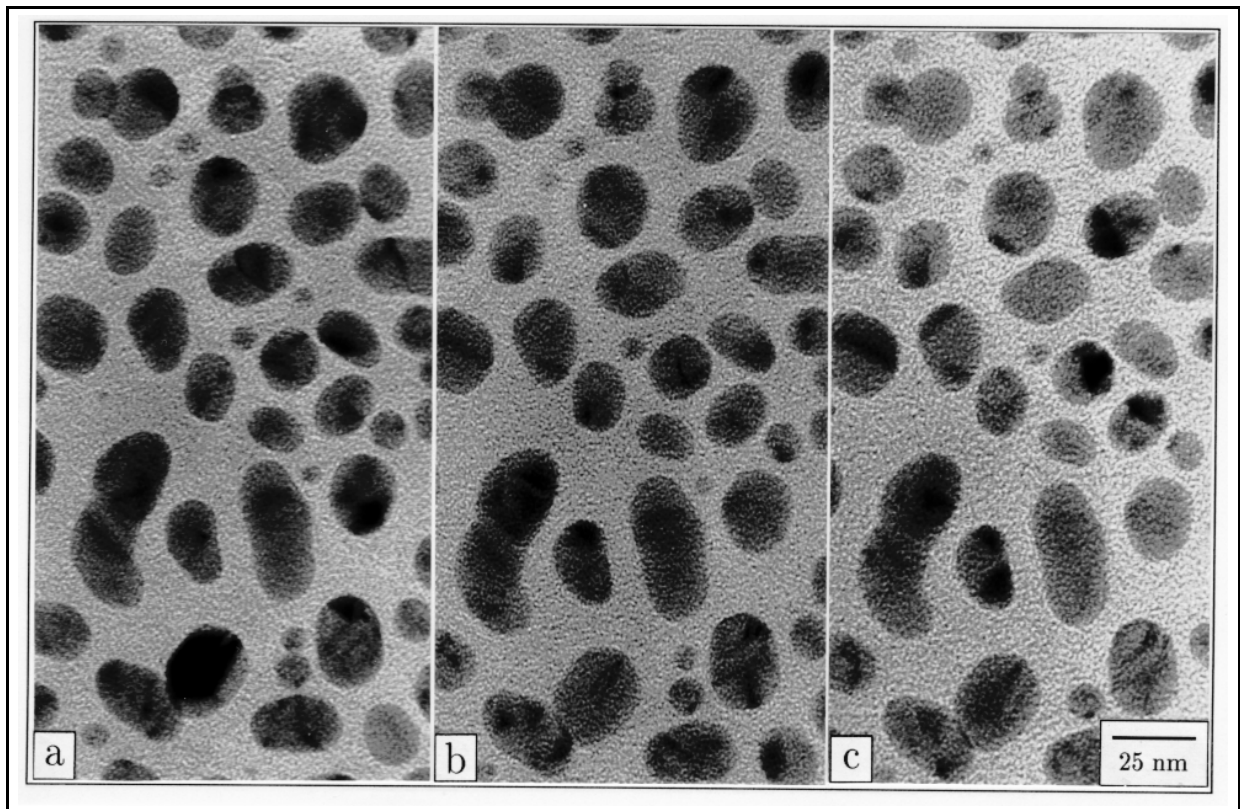


Abbildung 5.8: Mikrostrukturveränderungen einer Plasmapolymer-Silber-Compositschicht während thermischer Ausheizung bei $T_{\text{ph}} = 770 \text{ K}$; a - 15 min, b - 135 min, c - 220 min

sprunghafte Veränderungen der Gestalt an den größeren eingelagerten Partikeln ein. Die weitere stufenweise Temperaturerhöhung über 920 K (Abb. 5.9c) auf 970 K (Abb. 5.9d) beschleunigt das Auftreten der Veränderungen. Diese können an einem Silberpartikel mehrfach hintereinander auftreten und führen zu einer Größenverringerung (Ausnahme: Partikel im Bildausschnitt rechts oben). Im Ergebnis ist an den verkleinerten Partikeln ebenfalls eine Abdruckbildung beobachtbar.

Bemerkenswert erscheint die Entstehung von ausgeprägten Kanten an den vorher abgerundeten Partikeln (besonders deutlich Abb. 5.9d), Mitte des unteren Bildrandes). Diese Effekte werden durch die beginnende Verdampfung/Sublimation bei der Zerstörung des Mehrlagensystems erklärt (Abs. 7.4).

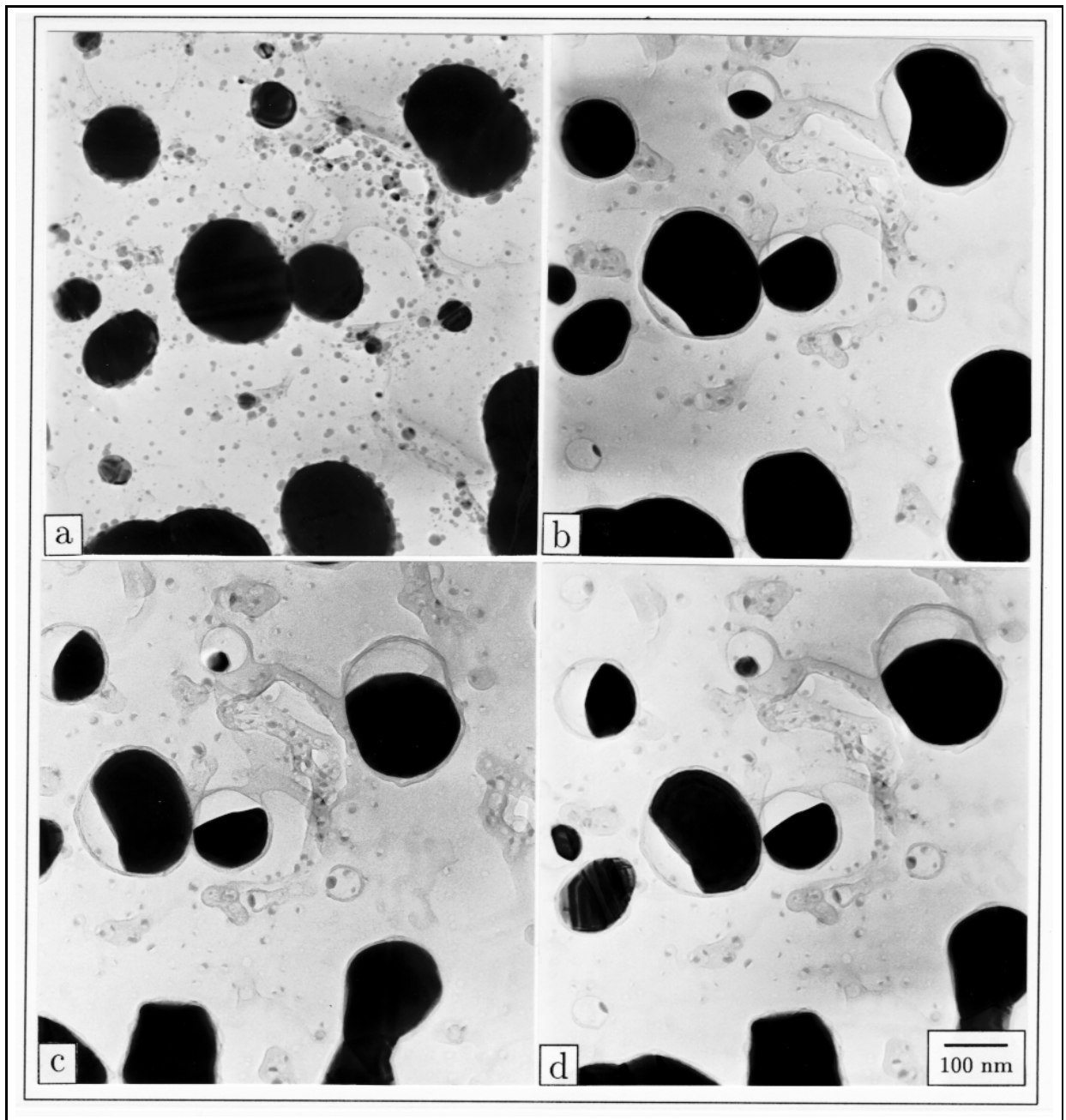


Abbildung 5.9: Mikrostrukturveränderungen einer Plasmapolymer-Silber-Compositschicht während thermischer Ausheizung; a - 273 K, b - 870 K, c - 920 K, d - 970 K

5.4 In situ Untersuchungen an Plasmapolymer-Gold-Compositschichten

Ergänzend zu den *in situ* Ausheizungen an Plasmapolymer-Silber-Compositschichten wurden Proben mit eingelagerten Gold-Partikeln auf die gleiche Art und Weise untersucht.

Bei struktureller Ähnlichkeit im Kristallbau (Gittertyp fcc, Ag: $a_0 = 4.0862 \text{ \AA}$, Au: $a_0 = 4.0786 \text{ \AA}$), jedoch unterschiedlichen thermischen Eigenschaften (Differenzen in Schmelztemperatur $\delta T_s = 102 \text{ K}$ und Wärmekapazität $\delta c_v = 0.13 \text{ MJm}^{-3}\text{K}^{-1}$) sollten bei der Ausheizung von Plasmapolymer-Gold-Compositschichten die gefundenen Mikrostrukturveränderungen bei erhöhten Temperaturen nachvollziehbar sein.

5.4.1 Mikrostrukturtypen 1 und 2A

Während des Experimentes wurde ein Probenbereich permanent beobachtet, vergleichend ein weiterer Bereich nur vor der weiteren Temperaturerhöhung kontrolliert. Die resultierende unterschiedliche Bestrahlungsdauer führte bei den im folgenden diskutierten Prozessen zu keinem unterschiedlichen Verhalten der Probenbereiche.

Die Mikrostrukturentwicklung des permanent beobachteten Probenbereiches (Schicht XVII) während der Ausheizung bis $T_{ph} = 920 \text{ K}$ ist in Abb. 5.10 zusammengefaßt. Teilbild a) zeigt die Probe vor Beginn der Ausheizung. In den polykristallinen Goldpartikeln sind deutlich die verschiedenen Kristalldomänen zu unterscheiden. Im ersten Ausheizschritt wurde die Probe auf 870 K erwärmt und auf dieser Temperatur belassen. Teilbild b) zeigt die Probe nach 30 min bei dieser Temperatur. Änderungen der äußeren Gestalt der Goldpartikel sind nicht zu erkennen. Der Vergleich der Struktur einzelner Goldpartikel zeigt jedoch Kontrastverringerungen innerhalb der Partikel. Diese entstehen durch das Wachstum einzelner Kristalldomänen bei der Ausheilung von Korngrenzen innerhalb der Partikel.

Im Verlauf der ersten Minuten nach dem Erreichen der Temperatur von $T_{ph} = 770 \text{ K}$ entstanden einige Plasmapolymerbereiche ohne Goldpartikel. Der Prozeß kam aber zum Stillstand und wurde auch bei der weiteren Temperaturerhöhung nicht wieder aktiviert. Als Ursache wird die Rekristallisation einiger extrem ungünstiger Konfigurationen angenommen.

In weiteren Schritten von 100 K und 30 min konstanter Temperatur wurde die Probe weiter bis $T_{ph} = 1070 \text{ K}$ erwärmt. Änderungen an der äußeren Gestalt der Goldpartikel wurden weiterhin nicht gefunden. Die Kontrastverringerung innerhalb der Partikel setzt sich dagegen weiter fort (Abb. 5.10 c).

Der Vergleich der Elektronenbeugungsaufnahmen vor Beginn der Ausheizung in Abb. 5.10 und bei 1070 K zeigt die Auflösung von Beugungsringen höherer Ordnung, zusätzlich die beginnende Auflösung der durchgehenden Ringe niedriger Ordnung in diskrete Reflexe. Diese Effekte entstehen mit dem beginnenden Verlust der kristalltypischen Fernordnung bei Annäherung an die Schmelztemperatur.

Die abschließende Beobachtung der Probe nach erfolgter Abkühlung zeigt

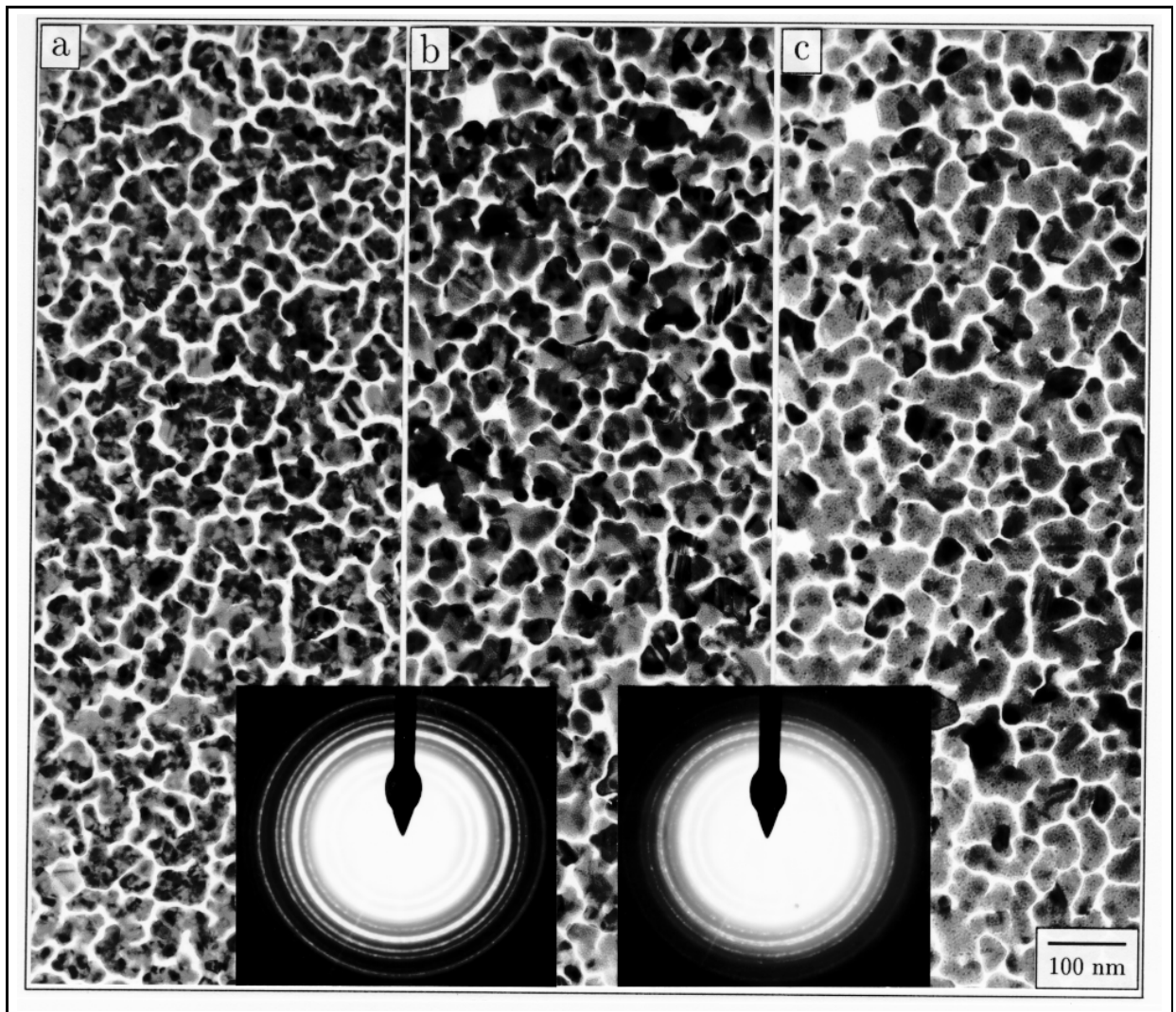


Abbildung 5.10: Mikrostrukturveränderungen einer Plasmapolymer-Gold-Compositschicht während thermischer Ausheizung; a - 293 K, b - 770 K, c - 920 K, Beugungsbilder zu a) und c)

in unmittelbarer Nähe des Randes des Elektronenmikroskopnetzchens gravierende Mikrostrukturveränderungen, die den an Plasmapolymer-Silber-Compositschichten (Kap. 5.3.3) gefundenen entsprechen. Ursache ist die höhere an diesen Stellen erreichte Temperatur. In Abb. 5.11 sind zwei verschiedenen Mikrostrukturen gezeigt, die mit den in Abb. 5.4 gezeigten Stadien nicht ohne weiteres vergleichbar sind.

Beide Aufnahmen zeigen eine Kontrastzunahme, in Abb. 5.11 b) verbunden mit

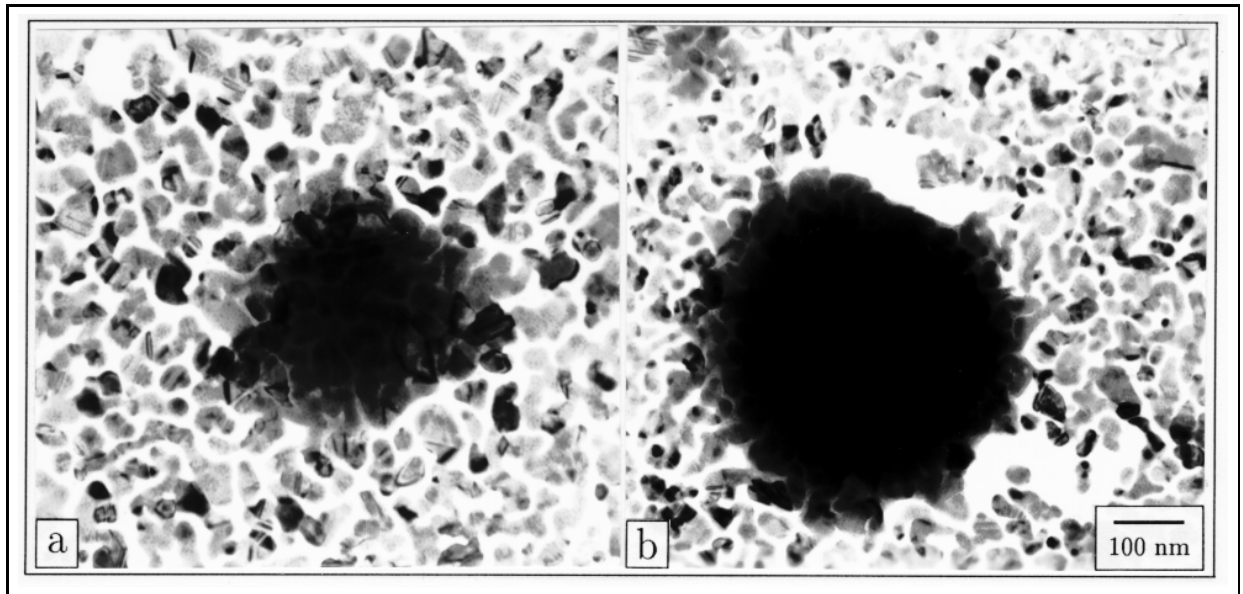


Abbildung 5.11: Mikrostrukturveränderungen einer Plasmapolymer-Gold-Compositschicht, gefunden nach thermischer Ausheizung bis 1070 K

der bereits beobachteten Verarmung der angrenzenden Gebiete. Das entstehende kontrastverstärkte Gebiet ist teilweise noch transparent. In seinem Inneren sind Partikel zu erkennen, die in Form und Größe der Mikrostruktur der nicht ausgeheizten Probe entsprechen. Die Erhaltung dieser Struktur wurde bei den Veränderungen durch Rekristallisation nicht beobachtet. Durch Beugungs- und EELS-Untersuchungen wurde in den Aggregaten nur Gold nachgewiesen. Eine weitere Beobachtung dieser Struktur bei höheren Temperaturen war nicht möglich.

5.4.2 Mikrostrukturtyp 3B

Die Experimente zur Ausheizung von Plasmapolymer-Silber-Compositschichten mit geringem Füllfaktor führten zur Annahme eines durch OSTWALD-Reifung bestimmten Größenwachstums der Partikel. Für Proben vergleichbarer Mikrostruktur mit eingelagerten Gold-Partikeln besitzt die Diffusion eine höhere Aktivierungsenergie, so daß der zeitliche Aufwand zu deren Untersuchung bei gleichen Temperaturen extrem ansteigt. Auf eine weitere Temperaturerhöhung bei diesem Versuch wurde wegen der Beschleunigung der Dekompositionsvorgänge in der Plasmapolymermatrix verzichtet.

Die Ausheizung einer Probe vom MST 3B (Schicht XVII) bis $T_{ph} = 970$ K führte bei vergleichbarem Versuchsablauf zur Plasmapolymer-Silber-Compositschicht (Abb. 5.9) noch

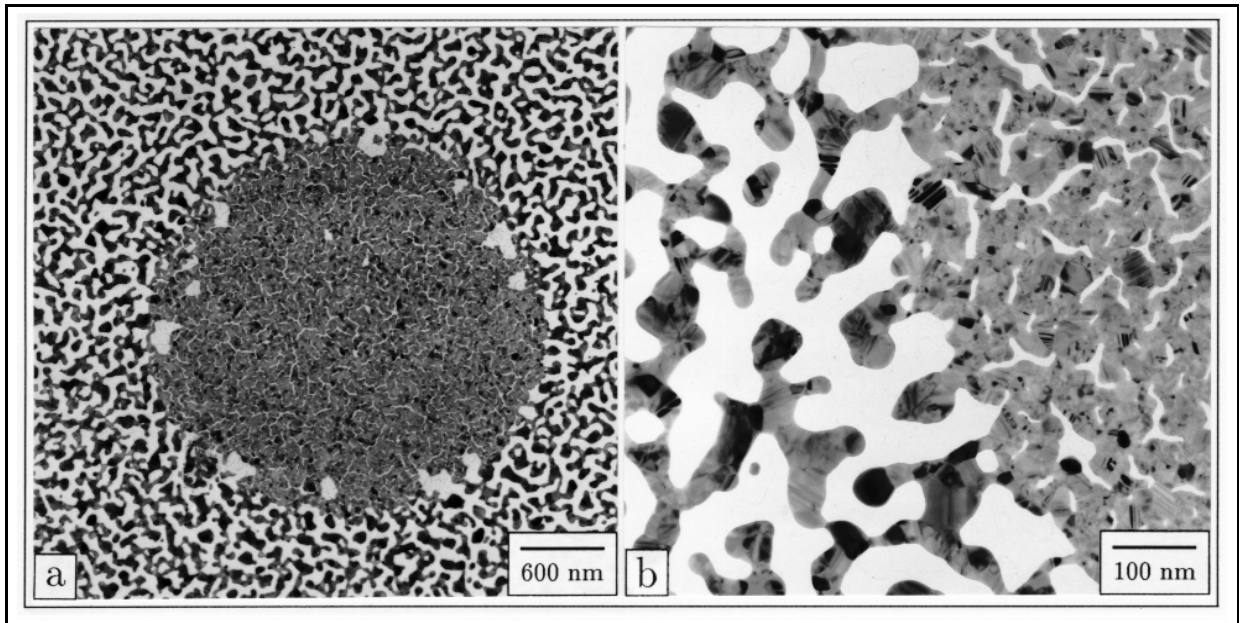


Abbildung 5.12: Mikrostrukturveränderungen einer diskontinuierlichen Silberschicht nach thermischer Ausheizung ($T_{ph} = 470\text{ K}$, 5 min): Verzögerung der Veränderungen durch kreisförmige Kontaminationsschicht im Elektronenstrahl (a), Strukturunterschiede im Detail (b)

nicht zu vergleichbaren Mikrostrukturveränderungen.

5.5 In situ Untersuchungen dünner Metallschichten auf Plasmapolymere

In den vorhergehenden Abschnitten wurden Mikrostrukturveränderungen an Mehrlagensystemen untersucht. Die Metallpartikel waren dabei vollständig von einer Plasmapolymermatrix umgeben. Es ist daher ein Einfluß der Plasmapolymermatrix auf die zu Mikrostrukturveränderungen führenden Prozesse zu erwarten. Zu dessen Untersuchung wurde das Mehrlagenschichtsystem modifiziert. Die Schichtherstellung erfolgte analog zur alternierenden Herstellung, nach Abschluß der thermischen Metallverdampfung (Silber, Gold) wurde die Schichtherstellung jedoch beendet und keine Plasmapolymerdeckschicht abgeschieden. Als Substrate wurden kommerzielle Elektronenmikroskopnetzchen mit einer Kohlenstoff-Beschichtung verwendet.

Bei den *in situ* Ausheizungen wurden wiederum deutliche Unterschiede der

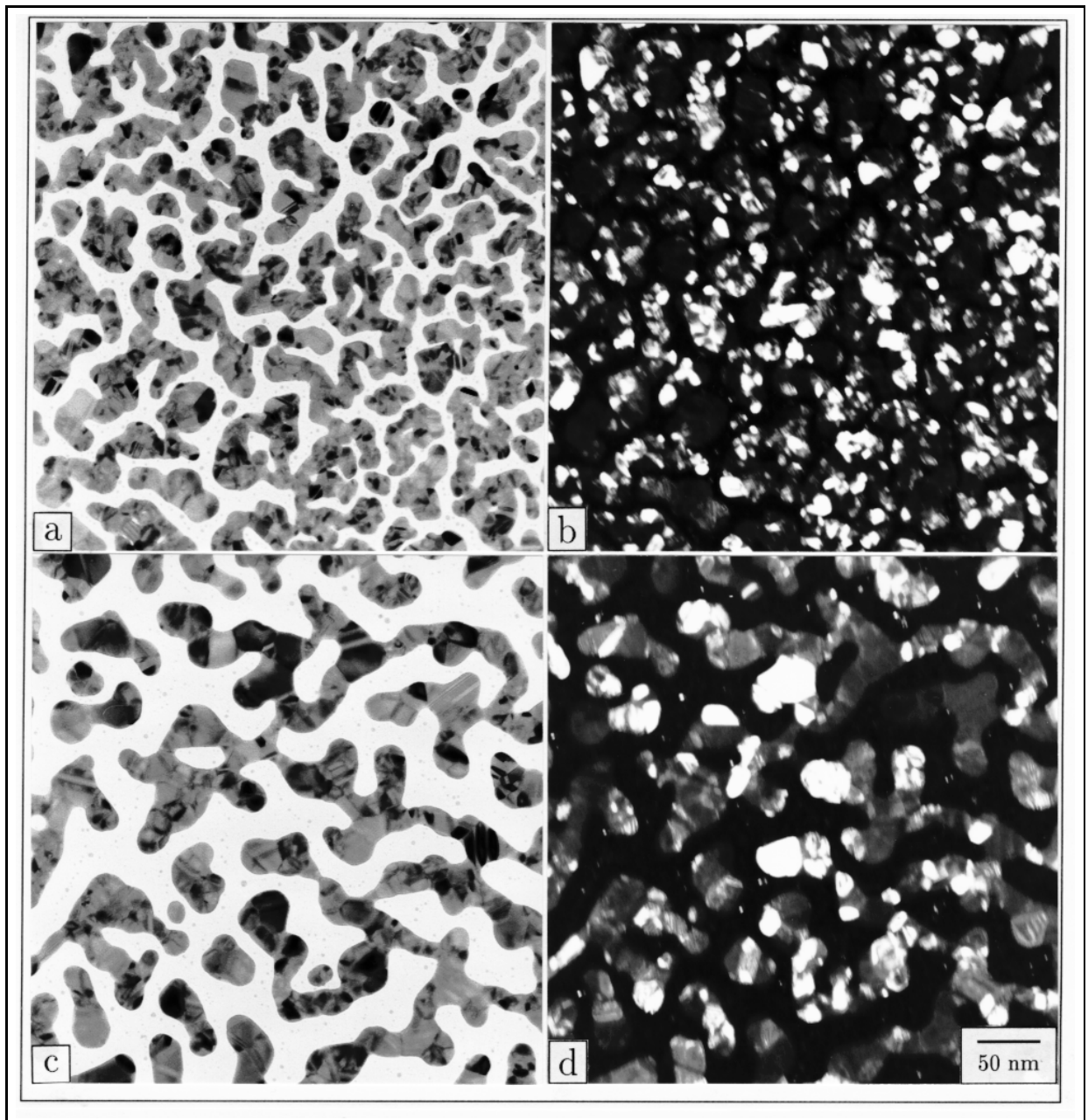


Abbildung 5.13: Mikrostrukturveränderungen einer diskontinuierlichen Goldschicht bei thermischer Ausheizung durch Rekristallisation, BF- (links) und DF-Abbildung

Mikrostrukturveränderungen zwischen permanent beobachtetem und nach Abkühlung der Probe beobachtetem Gebiet festgestellt (Ag - Probe XX: Abb. 5.12, Au - Probe XXI: Abb. 5.13). Bei der TEM-Untersuchung der nicht eingebetteten Metallpartikel

wird jedoch im Unterschied zu den Compositsschichten der Einfluß der Bildung einer Kontaminationsschicht bemerkbar. Die Entstehung dieser Kontamination wird durch verschiedene Vorkehrungen verringert (Kap. 4.4), ist aber nicht vollkommen vermeidbar. Die Bildung der Kontaminationsschicht erfolgte ebenfalls bei der Untersuchung der Plasmapolymere-Metall-Compositsschichten. Durch die Erhitzung der Proben weit über 470 K kommt es jedoch zu der anschließenden Dekomposition der Kontaminationsschicht. Der wesentliche Unterschied liegt in der Bildung der Kontaminationsschicht unmittelbar auf den freien Metallpartikeln beim Fehlen einer Plasmapolymere-deckschicht gegenüber der Bildung der Kontaminationsschicht auf der Plasmapolymere-deckschicht bei eingelagerten Metallpartikeln. Daher werden die ablaufenden Mikrostrukturveränderungen bei freien Metallpartikeln von der Kontaminationsschicht, bei Compositsschichten jedoch von der Plasmapolymere-matrix beeinflusst.

Abb. 5.12 zeigt Silber-Partikel (Schicht XX) nach einer thermischen Ausheizung bei $T_{ph} = 470\text{ K}$ über 5 min. Der nahezu kreisförmige Bereich mit hohem Flächenfüllfaktor zeigt den permanent beobachteten Probenbereich, in dem durch die Bildung der Kontaminationsschicht die ursprüngliche Mikrostruktur der Probe erhalten wurde. Die Mikrostruktur der Probe hat damit in wesentlich verkürzter Zeit und bei verringerter Temperatur im Vergleich zum Mehrlagensystem die in Abb. 5.4 gezeigten Stadien von a) bis zu einem Bereich zwischen c) und d) durchlaufen.

Ein analoger Befund ergibt sich für die thermische Ausheizung einer Goldschicht (Abb. 5.13, Probe XXI). Die Probe wurde dazu auf $T_{ph} = 450\text{ K}$ erwärmt und 6 min bei dieser Temperatur untersucht. Die Abbildungen zeigen die nach der Abkühlung der Probe erhaltenen unterschiedlichen Mikrostrukturen. Im beobachteten und kontaminationsbedeckten Teil ergeben sich keine feststellbaren Veränderungen gegenüber der Mikrostruktur vor Beginn der Ausheizung. In den Dunkelfeldaufnahmen werden Kristalldomänen gleicher Orientierung sichtbar. Im während der Ausheizung beobachteten und kontaminierten Probenbereich (Abb. 5.13b) ist die deren Anzahl größer und die mittlere Größe geringer als im Probenbereich, der erst nach Ende der Ausheizung und erfolgter Probenabkühlung untersucht wurde (Abb. 5.13d).

Mikrostrukturtypen 3A und 3B

Bei der thermischen Ausheizung von dünnen Goldschichten (Schicht XXI) des MST 3A konnten beim Fehlen der Plasmapolymere-deckschicht Mikrostrukturveränderungen initiiert werden, die am Mehrlagensystem nicht *in situ* beobachtet wurden. In Abb. 5.14 ist die Mikrostrukturentwicklung eines *in situ* permanent beobachteten Probenbereiches dargestellt. Die Einzelabbildungen zeigen die Probe vor Beginn der Ausheizung (a) sowie

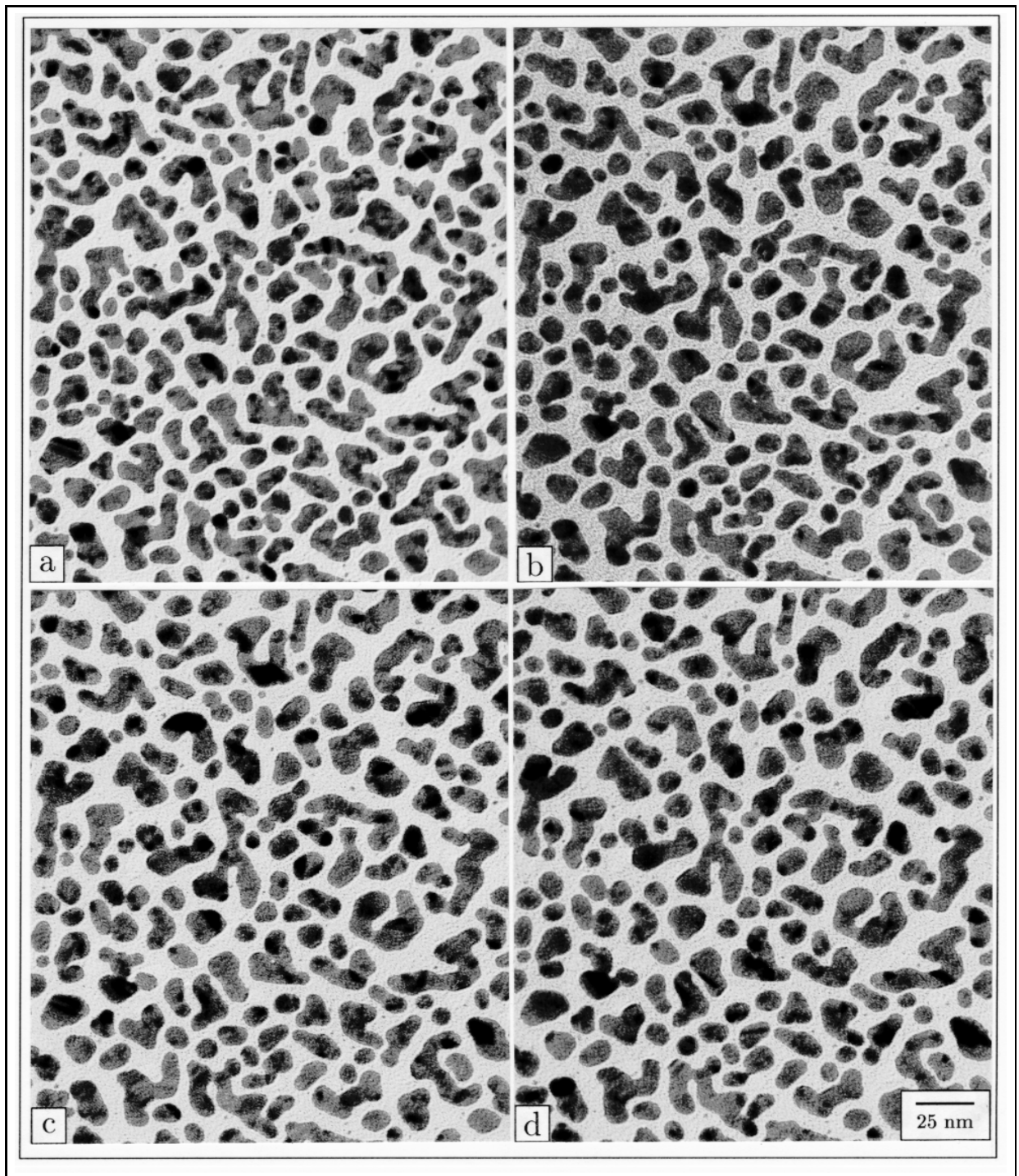


Abbildung 5.14: Mikrostrukturveränderungen nach thermischer Ausheizung an einer dünnen Goldschicht; vor Beginn (a), $T_{ph} = 430\text{ K}$ nach 10 min (b), nach 20 min (c), nach 30 min (d), Koaleszenz im markierten Bereich

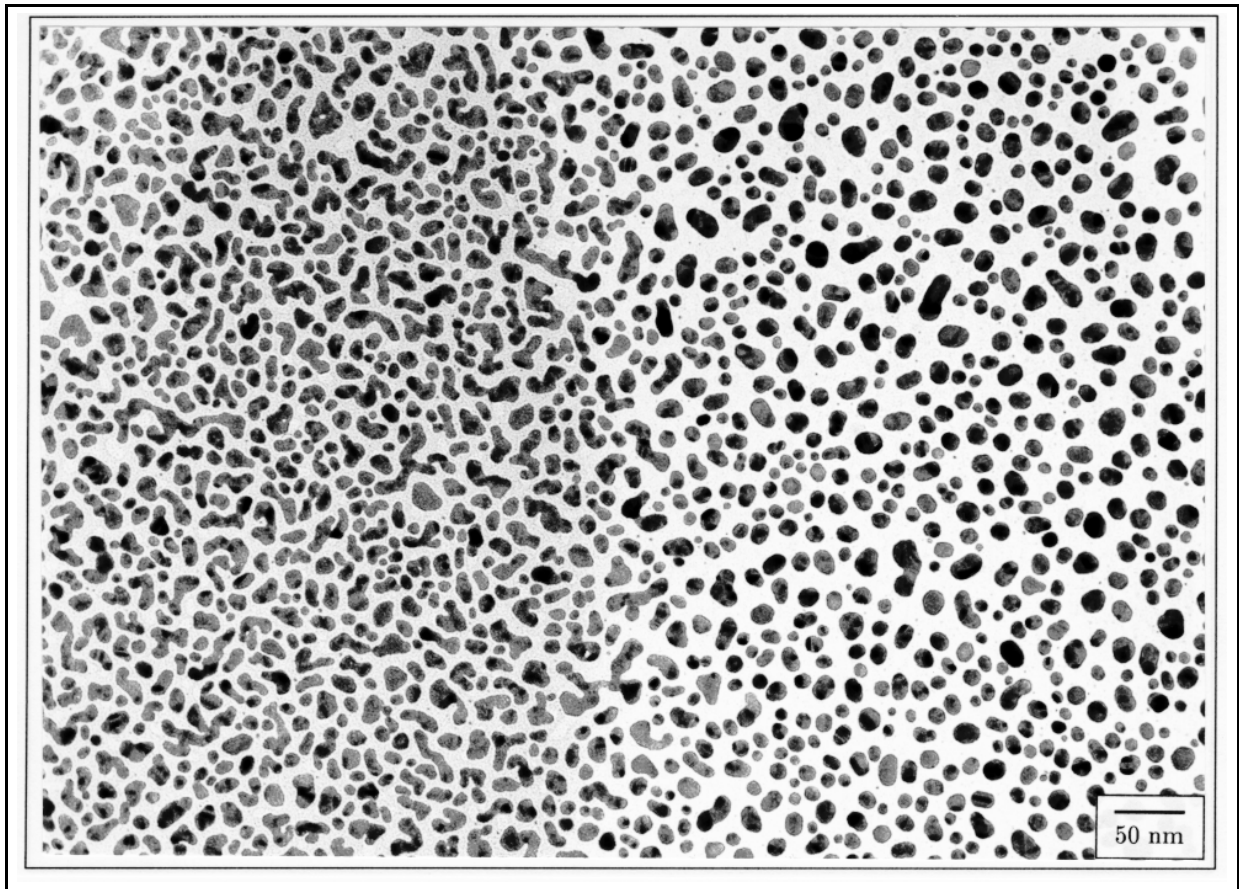


Abbildung 5.15: Mikrostrukturveränderungen nach thermischer Ausheizung an einer dünnen Goldschicht; während Beobachtung kontaminierter (links) gegenüber nach Abkühlung beobachteten Probenbereich (rechts)

10 min (b), 20 min (c) und 30 min (d) nach Erreichen der Temperatur $T_{ph} = 430$ K. Der Vergleich der Abbildungen (a) und (b) zeigt an den markierten Stellen die Verschmelzung von mehreren einzelnen Partikeln zu einem neuen Partikel. Dieser Prozeß findet hier weit unterhalb der Schmelztemperatur der Partikel statt und wird als Koaleszenz bezeichnet. Bei der weiteren Probenbeobachtung (Abb. c, d) wird Koaleszenz nicht mehr beobachtet. Die Diskussion erfolgt in Kap. 7.3.4.

Die Grenze zwischen dem permanent beobachteten sowie dem nach Abkühlung betrachteten Probenbereich ist in Abb. 5.15 dargestellt. Die sichtbare Grenze (dunklerer Hintergrund im linken Teil der Abb.) entspricht dem Rand der während permanenter Beobachtung gebildeten Kontaminationsschicht. Der Probenbereich unter der Kontaminationsschicht zeigt die im wesentlichen während der Ausheizung erhaltene

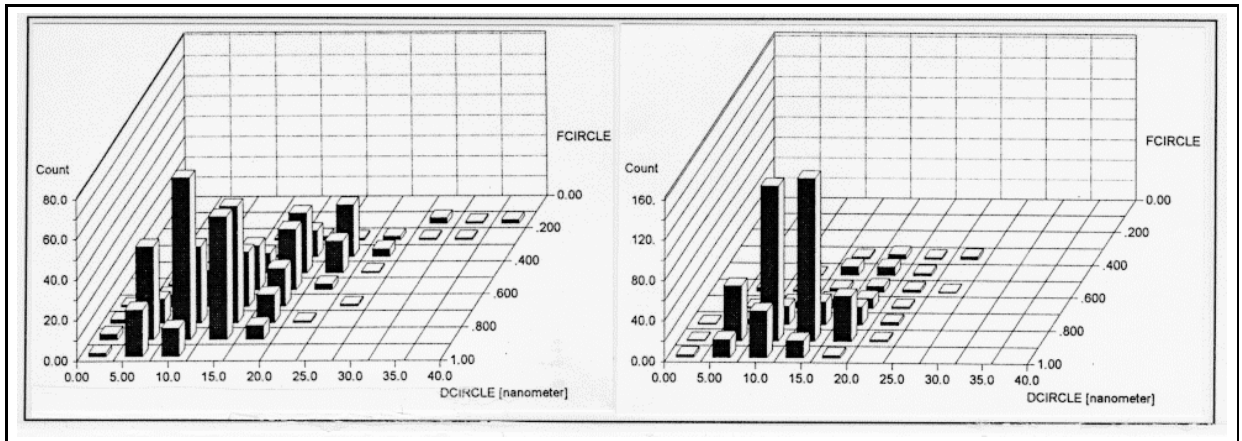


Abbildung 5.16: Vergleichende Partikelgrößen- und -formanalyse einer thermisch ausgeheizten dünnen Goldschicht, TEM Abb. vorhergehende Seite

breite Größen- und Formverteilung der Goldpartikel (analog Abb. 5.12), während im rechten Proben teil die Partikel sichtbar verändert sind. Eine Bildanalyse der verschiedenen Probenbereiche (Abb. 5.16) ergibt eine nahezu unveränderte mittlere Partikelgröße von $\bar{D} = 13.4 \pm 5.3$ nm im kontaminierten gegenüber $\bar{D} = 12.3 \pm 4$ nm im nicht kontaminierten Bereich. Ein deutlicher Unterschied wird im mittleren Formfaktor und dessen Schwankungsbreite mit $\bar{S} = 0.69 \pm 0.19$ (kontaminiert) gegenüber $\bar{S} = 0.82 \pm 0.13$ (nicht kontaminiert) nachgewiesen.

Kapitel 6

Mikrostrukturveränderungen durch externe Elektronenbestrahlung

6.1 Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel werden Modifizierungen der Mikrostruktur von Plasmapolymer-Metall-Compositschichten vorgestellt, die durch Elektronenbestrahlung der Proben initiiert wurden. Ein Teil dieser Experimente ist in Elektronenmikroskopen realisierbar. Wesentliche, darüber hinaus gehende Untersuchungen erfordern jedoch Modifizierungen der Geräte. Dazu gehören:

- Beliebige Probenkonfiguration. In kommerziellen Transmissionselektronenmikroskopen ist nur die Untersuchung von Proben auf speziellen Elektronenmikroskopnetzchen möglich. Notwendig sind aber in Abhängigkeit von weiteren Untersuchungen an der Probe Bestrahlungen von Proben auf Si-Wafern, Quarzsubstraten und Elektronenmikroskopnetzchen. Damit wird eine Schnittstelle zur Elektronenstrahlolithografie möglich.
- Relativbewegung zwischen Probe und Elektronenstrahl bei einstellbarer Geschwindigkeit. Zur gezielten Probenstrukturierung gehören zum einen eine Grobbewegung der Probe gegenüber dem Elektronenstrahl im Millimeterbereich, zum anderen eine universelle Rasterung des Elektronenstrahles gegenüber der Probe.
- Modularität mit Blick auf weitere Experimente. Daher sollten Möglichkeiten zur Strom- und Spannungsmessung sowie Probenheizung und Temperaturbestimmung vorgesehen werden. Der optionale Aufbau weiterer Analysetechniken zur

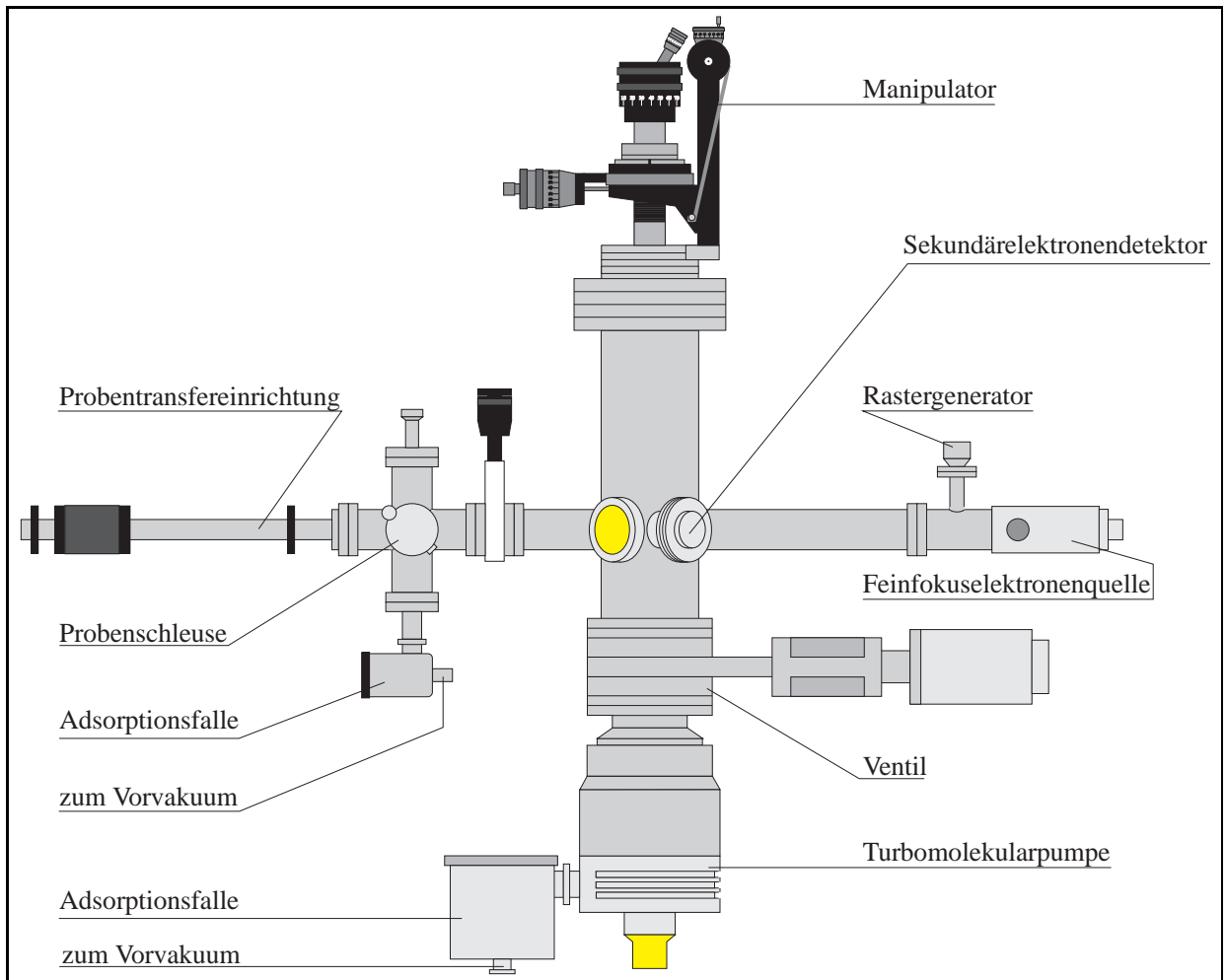


Abbildung 6.1: UHV-Anlage zur externen Elektronenbestrahlung

in situ Charakterisierung der Proben (Beugung langsamer Elektronen-LEED, Augerelektronenspektroskopie-AES) oder der Untersuchung von Dekompositionsvorgängen am Plasmapolymer (Massenspektroskopie-TOF, Thermogravimetrische Analyse-TGA) sollte vorgesehen werden. Diese Verfahren setzen die Arbeit im Ultrahochvakuum (UHV) voraus.

Zur Realisierung dieser Forderungen wurde eine UHV-Anlage (Abb. 6.1) mit einer Feinfokuselektronenquelle konzipiert und aufgebaut. Der derzeitige Stand wird kurz beschrieben. Er läßt eine Erweiterung des Systems entsprechend des beschriebenen Konzeptes zu.

Kernstück der Anlage ist ein zylinderförmiger, stehender Rezipient; der über eine Turbomolekularpumpe permanent gepumpt wird. Seitwärts ist eine Feinfokuselektronenquelle EK 12 M (Staib Instruments) angeflanscht, die einen Elektronenstrahl im Energiebereich von 0.2 ...12 kV liefert. Der maximal erzielbare Elektronenstrom beträgt ca. $3\mu\text{A}$. Auf dem Rezipienten befindet sich ein Präzisionsmanipulator ¹, an dem Halterungen für verschiedene Proben angebracht werden können. Zum einen werden damit Probenübernahme und -grobannäherung in den Arbeitsabstand der Elektronenquelle realisiert; zum zweiten wurde durch die nachträgliche Motorisierung des Manipulatorantriebes die Relativbewegung Probe - Elektronenstrahl mit einer frei wählbaren Geschwindigkeit v_{pr} hoher Konstanz ermöglicht. Die maximale Geschwindigkeit liegt bei etwa $v_{\text{pr,max}} = 1000 \mu\text{ms}^{-1}$.

Derzeit wird ein Probenhalter zur gleichzeitigen Aufnahme von bis zu 19 Proben verwendet. Über dessen Aufnahme am Manipulator wird ein elektrischer Kontakt zu einer Spannungsdurchführung in der UHV-Kammer hergestellt. Die Leitung ist gegenüber den weiteren Einbauten und der UHV-Kammer isoliert. Damit erfolgt eine Messung des gesamten einfallenden Elektronenstromes I_{pr} auf der Probe.

In der Ebene der Elektronenquelle befindet sich im Winkel von 57° zu dieser ein Sekundärelektronendetektor (SED). Bei der Zuschaltung des Rastergenerators wird mit dem Elektronenstrahl die Probe abgerastert, so daß mit dem nachgeschalteten TV-Verstärker das Sekundärelektronensignal zu einer rasterelektronenmikroskopischen Abbildung mit Videofrequenz auf dem Bildschirm genutzt werden kann.

Der Probentransfer erfolgt über eine getrennt pumpbare Schleuse mit Schubstange in der Ebene der Elektronenquelle.

6.2 Elektronenquelle EK 12-M

Der elektronenoptische Aufbau der Elektronenquelle ist in der Abb. 6.2 skizziert. Die Elektronenquelle EK 12M arbeitet mit einer Wolfram-Kathode mit regelbarem Filament-Strom. Der Wehnelt-Zylinder formt aus den thermisch emittierten Elektronen ein Crossover von ca. $50 \mu\text{m}$. Dieses Crossover wird mit Hilfe einer mechanischen Justierung und eines folgenden Paares Ablenkplatten auf die optische Achse des Systems ausgerichtet. Durch die Anregung der Kondensorlinsen kann das Crossover bis zu 150fach verkleinert werden, so daß eine Auflösung bis $\geq 200 \text{ nm}$ möglich wird. Der fokussierte Elektronenstrahl wird mit Hilfe eines zweiten Paares Ablenkplatten auf die Objektivlinse zentriert. Durch die Anregung der Objektivlinse wird der Fokus in die Probenebene gebracht. Der dazu günstigste

¹X-, Y-Koordinate 25 mm, Z 180 mm

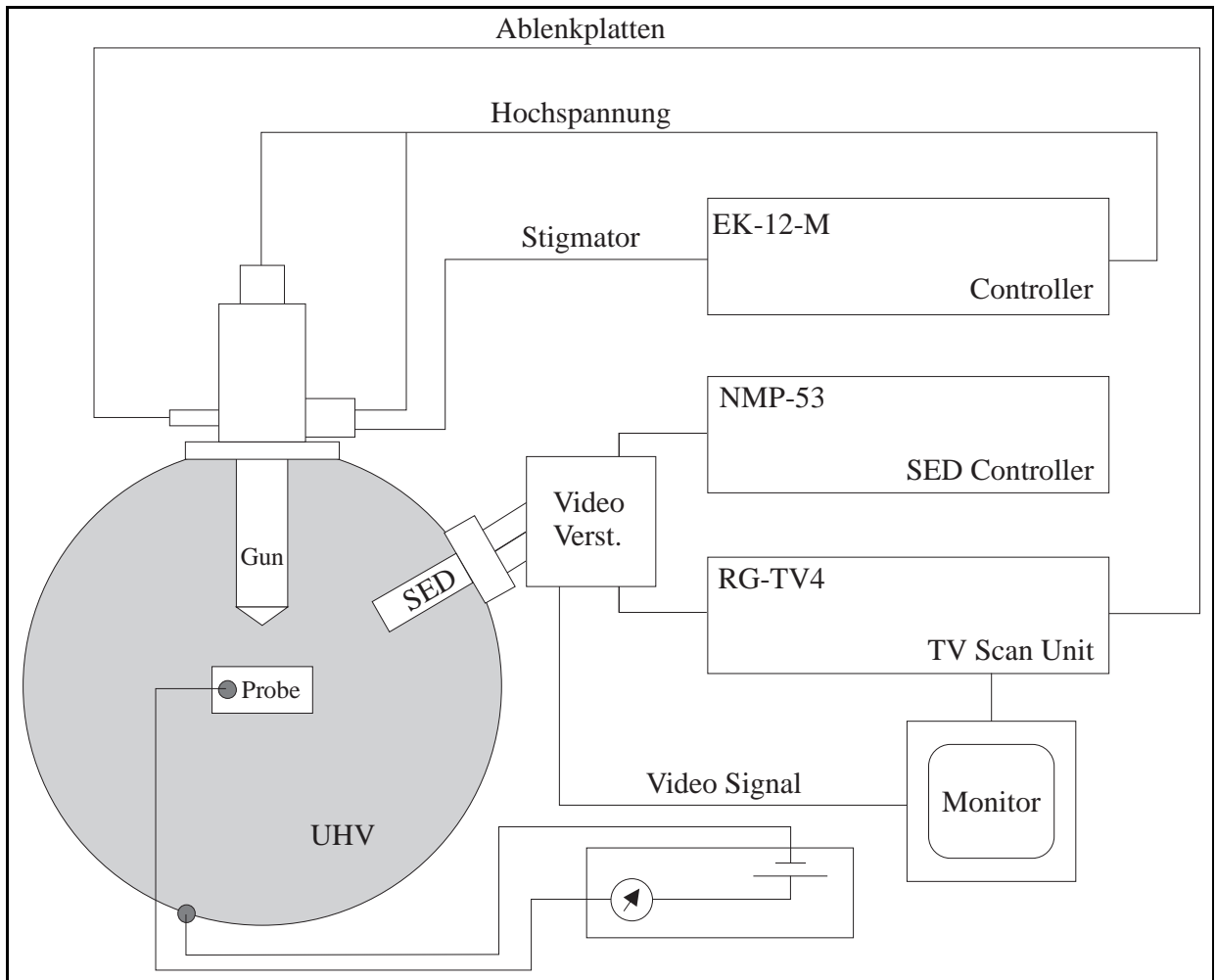


Abbildung 6.2: Elektronischer Aufbau der UHV-Anlage

Arbeitsabstand von 10-15 mm wird bereits über die Grobannäherung des Probenhalters hergestellt. Mit Hilfe des Objektiv-Stigmators kann die Strahlform anhand des TV-Bildes korrigiert werden.

Zur Arbeit mit einem möglichst geringen Strahldurchmesser und einer hohen erzielbaren Ortsauflösung müssen eine hohe Beschleunigungsspannung gewählt und die Kondensorlinse stark angeregt werden. Die Anregung der Kondensorlinse ist jedoch mit einer Reduzierung des maximal verfügbaren Probenstromes I_{pr} verbunden, während Mikrostrukturveränderungen in Plasmapolymer-Silber-Compositschichten nicht bei beliebig kleinen Strömen induzierbar sind. Die Wahl des Arbeitspunktes der Elektronenquelle stellt daher stets einen Kompromiß zwischen erzielbarer Ortsauflösung

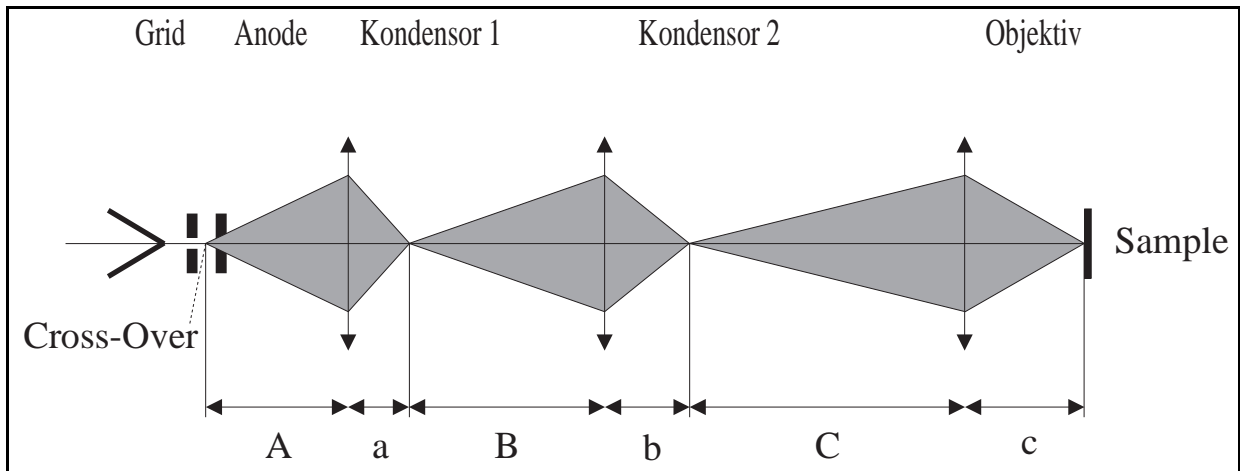


Abbildung 6.3: Elektronenoptischer Aufbau der Elektronenquelle

und Erreichbarkeit einer Minimaldosis zur Auslösung von Mikrostrukturveränderungen dar.

Zur Charakterisierung der Elektronenstrahlbedingungen werden der über den Probenhalter gemessene Strom und die eingestellte Elektronenenergie angegeben. Der erreichte Strahldurchmesser wird über die Größe der veränderten Probenstrukturen abgeschätzt, da eine direkte Messung nicht zugänglich war. Vielfach erfolgte jedoch die Arbeit bei konstanten Einstellungen des elektronenoptischen Systems. Der Probenstrom wird dabei über die Menge der emittierten Elektronen, die das elektronenoptische System erreichen (Grid-Anregung), variiert, so daß der Strahldurchmesser nicht verändert wird.

6.3 Durchführung und Ergebnisse

Die externe Bestrahlung von Plasmapolymer-Metall-Compositschichten mit der Elektronenquelle entspricht in ihren physikalischen Wechselwirkungsmechanismen der Untersuchung von Proben im Transmissionselektronenmikroskop. Analog fallen Elektronen auf die Probe ein, werden an deren Oberfläche reflektiert oder dringen in diese ein, erfahren in der Probe elastische oder inelastische Streuprozesse. Wesentliche Unterschiede zwischen den Verfahren stellen jedoch die Energie der einzelnen Elektronen, die bei den von der Elektronenquelle gelieferten Elektronen um den Faktor 10 geringer ist, und die Stromdichte des einfallenden Strahles dar.

Die gegenüber dem Transmissionselektronenmikroskop erhöhte Energiedeposition in der Probe durch stärkere Wechselwirkung mit den Elektronen geringerer Energie soll zur Auslösung lokaler Mikrostrukturveränderungen genutzt werden. Ein Problem

stellt der effiziente Nachweis derartiger Veränderungen dar. Die *in situ* Beobachtung der Probe im UHV erfordert die Benutzung des Rastergenerators und führt durch das Scanning mit Videofrequenz permanent zu einer Vielfachbestrahlung des gleichbleibenden Probenausschnittes selbst für extrem kurze Beobachtungszeiten. Damit werden akkumulierende Effekte durch Mehrfachbestrahlung ununterscheidbar von Effekten durch einmalige Exposition. Die Mikrostruktur der Probe wurde daher nach Präparation und nach externer Elektronenbestrahlung im TEM untersucht. Während der externen Elektronenbestrahlung wurde die Abbildung mit Hilfe des Rastergenerators zur Orientierung auf der Probe und zur Annäherung an den zu bestrahlenden Bereich genutzt, die Bestrahlung erfolgte danach durch Relativbewegung der Probe gegenüber dem unbewegten Strahl bei abgeschaltetem Rastergenerator. Die Veränderungen der Probenmikrostruktur ergeben sich demzufolge aus dem Vergleich der Beobachtungen vor und nach externer Elektronenbestrahlung.

6.3.1 Probenschädigung bei externer Elektronenbestrahlung

In den Kap. 4.3 und 4.4 wurden Grundlagen zum Verhalten von Plasmapolymersmatrix und dünnen, diskontinuierlichen Metallschichten bei Elektronenbestrahlung vorgestellt. Über das Verhalten einer Compositischicht aus beiden Materialien existierten bis zum Beginn der Versuche noch keine Erkenntnisse. Um eine geeignete Bestrahlungsdosis zur Initiierung von Mikrostrukturveränderungen zu finden, gleichzeitig das Schichtsystem jedoch nicht zu zerstören, wurden umfangreiche Versuche mit Variationen der Bestrahlungsparameter durchgeführt. Ziel war dabei die Arbeit mit einer möglichst hohen Beschleunigungsspannung, um die Elektronenquelle für eine hohe Auflösung vorzubereiten. Die Veränderung der Beschleunigungsspannung war jedoch stets mit einer Korrektur des elektronenoptischen Systems verbunden, so daß die unterschiedliche Anregung des Kondensors nicht zu einem Vergleich der Strahldurchmesser und der daraus ableitbaren Stromdichten verwendet werden kann.

Während die Arbeit mit zu geringen Strahlungsdosen zu keinen Mikrostrukturveränderungen (die im TEM nachweisbar sind) führt, resultiert die Arbeit mit zu hohen Dosen in der Zerstörung des Schichtsystems Plasmapolymers-Metall-Compositischicht. Das Ergebnis sind Risse in der frei tragenden Schicht, die häufig mit dem Ablösen und dem Verlust von Teilen der Probe verbunden sind. Die Untersuchung der verbliebenen Fragmente lieferte jedoch die entscheidenden Erkenntnisse zur weiteren Wahl der Bestrahlungsparameter. Die folgenden Beispiele in Abb. 6.4 veranschaulichen die Unterschiede zu dem in Kap. 2.2.3 vorgestellten mechanischen Reißen der Schicht, das ohne thermische oder Strahleneinwirkung erfolgte.

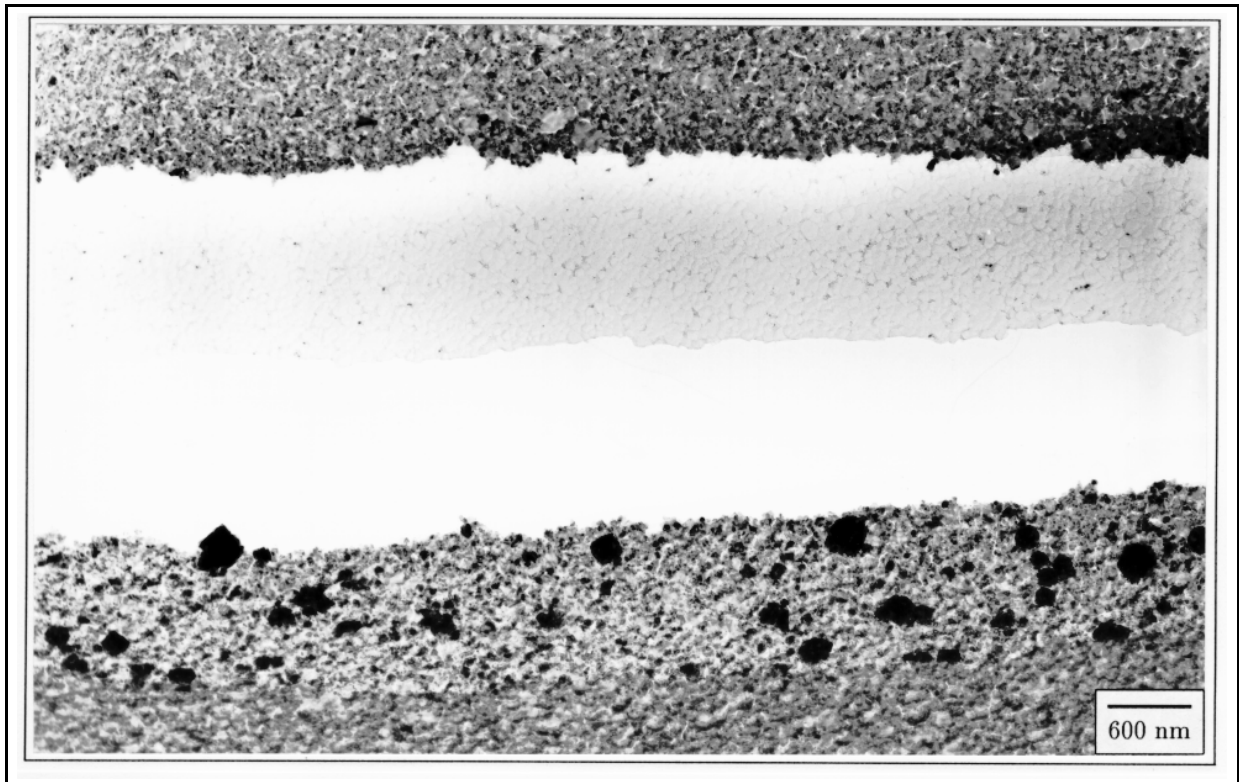


Abbildung 6.4: Zerreißen und Rekristallisationseffekte an Plasmapolymer-Silber-Compositschichten in Verbindung durch Elektronenbestrahlung (8 kV)

Die in Abb. 6.4 dargestellte Plasmapolymer-Silber-Compositschicht (Schicht XXII) wurde bei 8 kV, $I_{\text{pr}} = 20 \text{ nA}$ und $v_{\text{pr}} = 30 \text{ } \mu\text{ms}^{-1}$ bestrahlt. Nach dem Zerreißen entfernten sich die beiden verbleibenden Probenteile nur wenig voneinander, die Rekonstruktion der Ausgangslage ist an Hand auffälliger Ecken möglich. Der Riß ist mit einer horizontalen Aufspaltung der Schicht zwischen Plasmapolymergrundschrift und Compositschicht verbunden. Auf einer Seite (Abb. 6.4 oben) verbleibt daher die Plasmapolymergrundschrift, die durch einen geringen elektronenmikroskopischen Kontrast sichtbar wird und extrem kleine Silberpartikel enthält. Demgegenüber ist ein Streifen der verbleibenden Compositschicht mit Plasmapolymerdeckschicht sichtbar. Die Grenze zu dem unzerstörten Probenbereich, in dem alle drei Teilschichten vorhanden sind, wird durch einen Kontrastunterschied sichtbar. Der Kontrastunterschied entsteht durch die unterschiedliche Dicke der vorhandenen Plasmapolymerschichten. In dem Streifen sind gegenüber der ursprünglichen Schicht vergrößerte Kristallite mit starkem Kontrast zu finden, die im ungestörten Probenbereich nicht beobachtet werden. Ursache ist die beginnende Rekristallisation in dem elektronenbestrahlten Bereich. Seine Breite beträgt

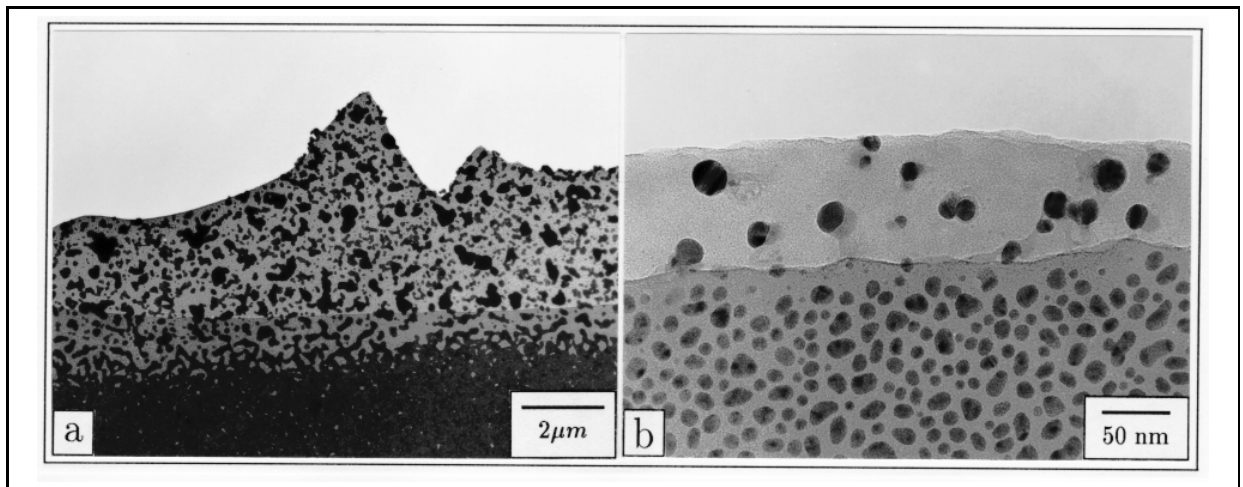


Abbildung 6.5: Zerstörung von Plasmapolymer-Silber-Compositschichten durch externe Elektronenbestrahlung

1 ... 1.3 μm und wird auf Grund der gefundenen Mikrostrukturveränderungen als Maß für den Durchmesser des Elektronenstrahles angenommen.

In Abb. 6.5 sind ebenfalls die Fragmente von nach Elektronenbestrahlung gerissenen Proben gezeigt. Abb. 6.5 a zeigt an einer Plasmapolymer-Silber-Compositschicht (Schicht XXIII) zusätzlich zum horizontalen Aufreißen den Übergang von einer geschlossenen Silberschicht mit Plasmapolymereinschlüssen zu einer Schicht mit großen, voneinander separierten Silberpartikeln.

In Abb. 6.5 b ist eine Rißkante einer Probe mit kleinem Füllfaktor (Schicht XXIV) nach einer Elektronenbestrahlung dargestellt. Im aufgerissenen Bereich sind eine Zunahme der Größe der Einzelpartikel sowie eine Verringerung von deren Anzahl zu beobachten. Beide Effekte sind Merkmale der Koaleszenz.

6.3.2 Mikrostrukturveränderungen

Die Beobachtung von Zerstörungen an Plasmapolymer-Metall-Compositschichten wurde zur Veränderung der Parameter Grid-Anregung und Geschwindigkeit der Probenbewegung genutzt. Damit sollten ähnliche Mikrostrukturänderungen wie an den zerstörten Proben, jedoch bei Erhaltung des vollständigen Schichtsystems angeregt werden. Die Ergebnisse für die Beschleunigungsspannungen 8 kV und 10 kV werden im folgenden vorgestellt.

In Abb. 6.6 sind die Veränderungen an einer Plasmapolymer-Silber-Compositschicht (Schicht XXV) nach einer Elektronenbestrahlung bei 8 kV dargestellt. Dabei wurde die

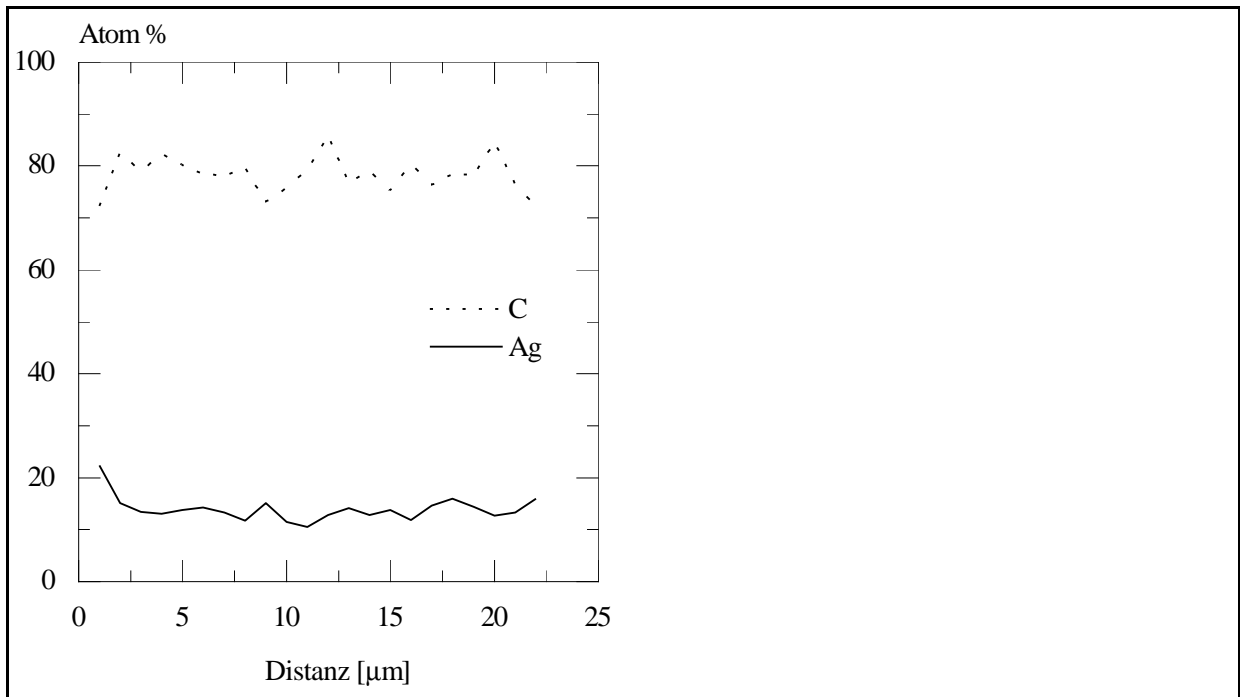


Abbildung 6.6: Mikrostrukturveränderung in einer Plasmapolymersilber-Compositschicht durch 8 kV-Elektronenbestrahlung; Rasterelektronenmikroskopische Abbildung (a), Ergebnisse der Elektronenstrahlmikroanalyse entlang des markierten Bereiches (b)

Probe mit einer Geschwindigkeit von $v_{pr} = 50 \mu\text{ms}^{-1}$ bewegt, der Probenstrom betrug $I_{pr} = 30 \text{ nA}$. Nach der Bestrahlung ist ein linienförmiger veränderter Probenbereich bereits in der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme 6.6 a) (SEM, rückgestreute Primärelektronen) zu erkennen.

Die Breite des veränderten Bereiches beträgt ca. $10 \mu\text{m}$. Die Mikrostruktur eines unveränderten Probenbereiches ist in Abb. 6.7 a) dargestellt und zeigt eine nahezu geschlossene Silberschicht mit Kristalliten verschiedenster Größe und Lage. Die vergleichende Abb. 6.7 b) zeigt im gleichen Maßstab die Entstehung einer skelettartigen Struktur. Die Silberschicht enthält jetzt eine große Anzahl von Plasmapolymereinschlüssen und besteht vielfach aus besonders großen Kristalliten, die brückenartig verbunden sind. In den neu entstandenen Plasmapolymereinschlüssen sind keine Partikel mehr nachzuweisen.

Der in Abb. 6.6 b) durch eine Linie markierte Bereich wurde mit Hilfe von Elektronenstrahlmikroanalyse² analysiert. Die Röntgenstreuensignale für die Elemente Kohlenstoff (Plasmapolymersmatrix) und Silber (eingelagerte Partikel) sind in Abb. 6.6 b)

²System Cameca SX 100

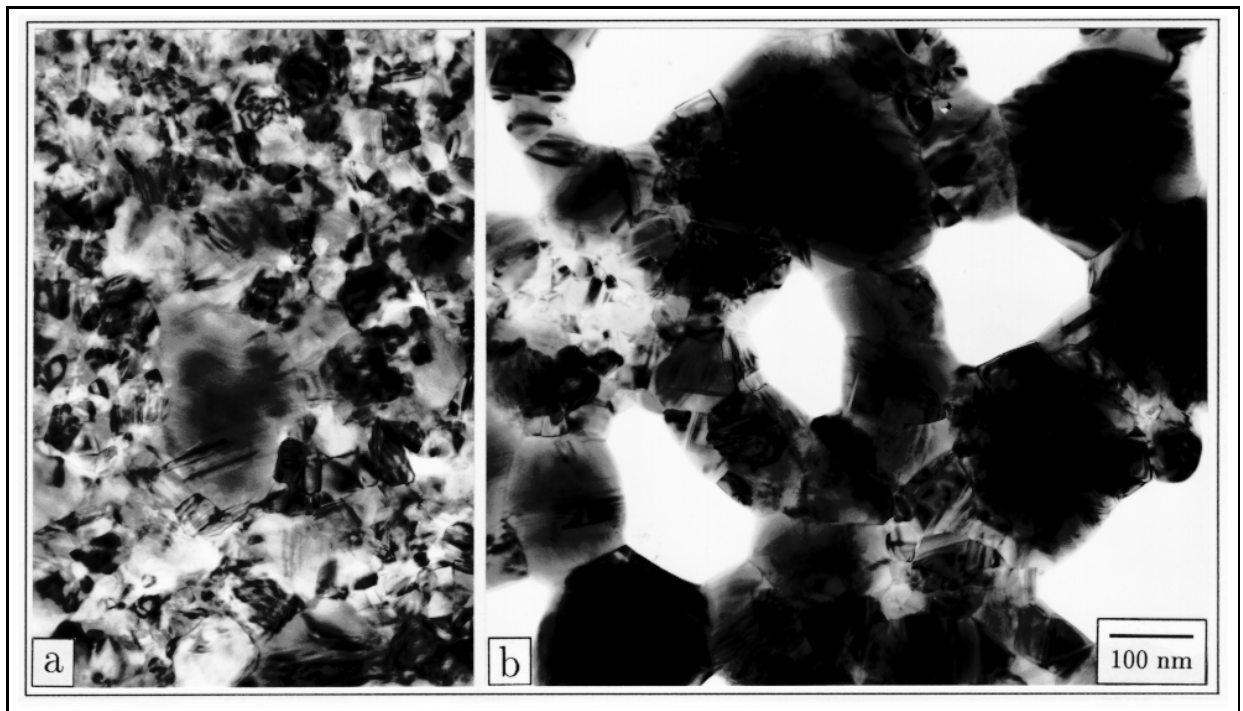


Abbildung 6.7: Mikrostrukturveränderung in einer Plasmapolymer-Silber-Compositschicht durch 8 kV-Elektronenbestrahlung; unveränderte Probe (a), bestrahlter Bereich (b)

dargestellt. Das Profil ergibt sich aus einer Reihe von nebeneinander liegenden Meßpunkten (Durchmesser jeweils $1\mu\text{m}$). Dabei sind keine Unterschiede zwischen dem mikrostrukturell veränderten Probengebiet und dem nicht veränderten Probengebiet feststellbar. Daher werden Dekomposition und Abtrag der Plasmapolymersmatrix weitgehend ausgeschlossen. Der Probenbereich bei einer Einzelmessung im veränderten Gebiet umfaßt silberfreie Gebiete ebenso wie vergrößerte Kristallite. Da kein Unterschied zum mikrostrukturell nicht veränderten Bereich festgestellt wird, kann eine Umlagerung des Silbers durch Rekristallisation bei gleichbleibender Menge des eingelagerten Silbers angenommen werden.

Die Elektronenbeugungsaufnahmen zu den TEM-Aufnahmen aus Abb. 6.7 sind in Abb. 6.8 gezeigt. Im unbestrahlten Probengebiet werden kontinuierliche Ringe (Abb. links) beobachtet, während in der Beugungsaufnahme des mikrostrukturell veränderten Probengebietes in den Beugungsringen eine große Anzahl diskreter Reflexe (Abb. rechts) beobachtet werden. Der Unterschied ergibt sich aus der Entstehung größerer Einzelkristallite bei einer Verringerung ihrer Anzahl. Dabei nimmt die Vielfalt der unterschiedlichen Orientierungen von Einzelkristalliten ab.

Mit dem Ziel der Strukturierung kleinerer Probengebiete wurde die Elektronenenergie

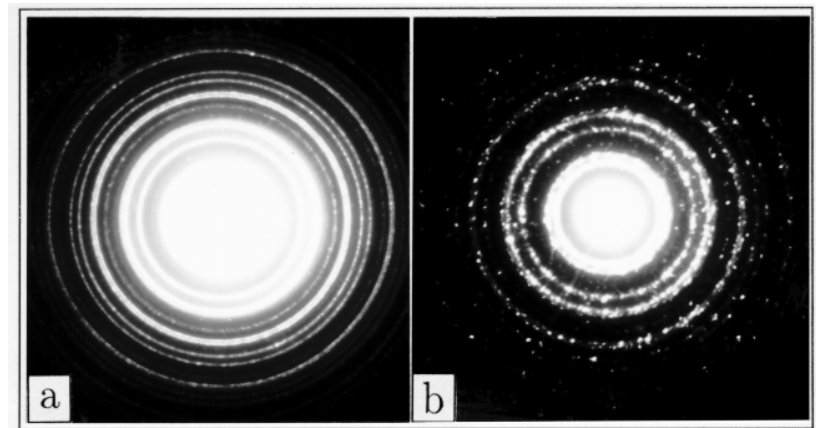


Abbildung 6.8: Veränderungen im Beugungsbild durch 8kV-Elektronenbestrahlung: a - Probe vor der Bestrahlung mit kontinuierlichen Beugungsringen, b - Entstehung vergrößerter Einzelkristallite und Aufreißen der geschlossenen Schicht mit Ausbildung diskreter Beugungsreflexe

für die weiteren Experimente auf 10 kV erhöht und der Elektronenstrahl stärker fokussiert. Die veränderte Wirkung nach der Bestrahlung (Probenstrom $I_{pr} = 16 \text{ nA}$, Probengeschwindigkeit $v_{pr} = 80 \mu\text{m}$) zeigt Abb. 6.9. Bestrahlt wurde eine Plasmapolymersilber-Compositschicht (Schicht XXII) vom MST 2A, bei der jedoch ausgedehnte Silberbereiche durch Plasmapolymerskanäle voneinander getrennt sind. Die Breite des strukturell veränderten Bereiches beträgt $2 \mu\text{m}$. Die Elektronenbestrahlung führt zur Zerstörung dieser Schichtstruktur durch die Entstehung von großen Einzelpartikeln mit stärkerem Kontrast und unregelmäßiger Form, die von Verarmungsgebieten umgeben sind. Die Bildung dieser Partikel ist entlang des bestrahlten Gebietes unterschiedlich weit fortgeschritten. Teilweise sind Gebiete zu finden, in denen um die kontraststärker gewordenen Partikel die Verarmungsgebiete wenig ausgeprägt sind. Ursache können mechanische Probleme bei dem Vorschub des Probenhalters durch den Schrittmotor sein. Zusätzlich sind kurzzeitige Schwankungen des von der Quelle emittierten Elektronenstromes denkbar, die bei der kurzen Verweildauer des Elektronenstrahles auf dem bezeichneten Gebiet ($\approx 0.1 \text{ s}$) ebenfalls zu großen Unterschieden in der Exposition der Probe führen können. Dabei kann die Grenze der notwendigen Energie zum Auslösen der Mikrostrukturveränderungen unterschritten werden.

Die Unterschiede in der Mikrostrukturveränderung einer Probe bei verschiedenen Bestrahlungsbedingungen werden in Abb. 6.10 deutlich. Dazu wurden zwei Proben einer Plasmapolymersilber-Compositschicht (Schicht XXVI) mit verschiedenen

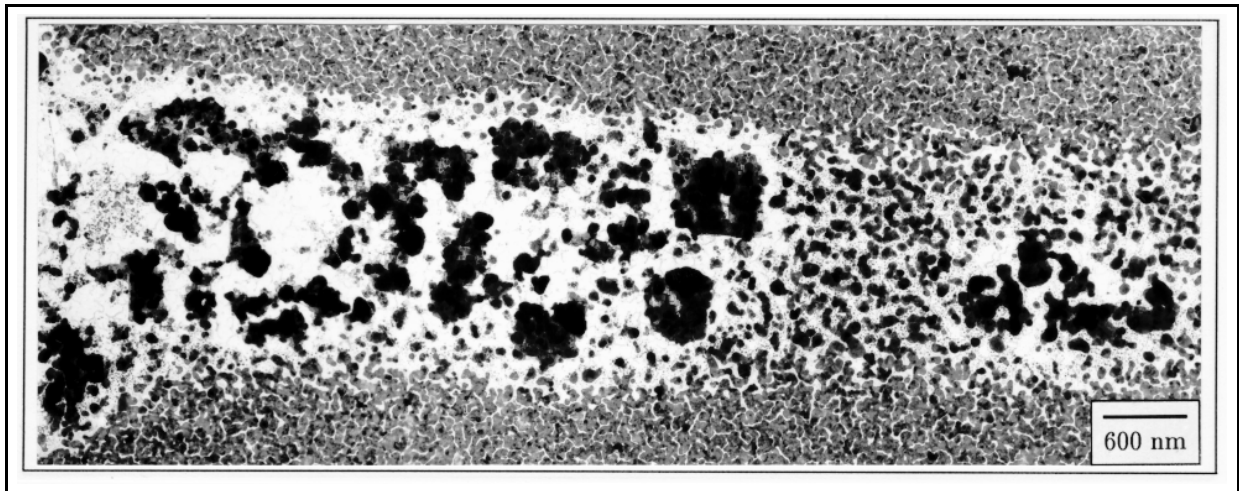


Abbildung 6.9: Mikrostrukturveränderung in einer Plasmapolymer-Silber-Compositschicht durch 10 kV-Elektronenbestrahlung

Geschwindigkeiten bei sonst unveränderten Parametern (10 kV, Probenstrom I_{pr} 52 nA, konstante Strahlfokussierung) bestrahlt. Die bei der größeren Geschwindigkeit von $v_{\text{pr}} = 100 \mu\text{ms}^{-1}$ bewegte Probe ist in Abb. 6.10 links, die bei der geringeren Geschwindigkeit von $v_{\text{pr}} = 50 \mu\text{ms}^{-1}$ bestrahlte Probe rechts dargestellt. Die Mikrostruktur beider Proben ist bei fehlender Elektronenstrahleinwirkung durch große, unregelmäßig geformte Partikel und Trennung durch Plasmapolymerkanäle gekennzeichnet. Die mit der geringeren Dosis bestrahlte Probe zeigt die Entstehung von vergrößerten Silberkristalliten und die Bildung von großen silberfreien Bereichen. Diese Effekte entsprechen den Veränderungen der in Abb. 6.6 gezeigten Probe, jedoch konnte durch die stärkere Strahlfokussierung die Breite des mikrostrukturell veränderten Probenbereiches auf ca. $2 \mu\text{m}$ reduziert werden.

Durch die auf die Hälfte reduzierte Geschwindigkeit der Probenbewegung kann bei der Probe in Abb. 6.10 rechts eine verdoppelte Dosis bei der Elektronenbestrahlung angenommen werden. Die Elektronenbestrahlung hat zu der Bildung größerer Silberpartikel geführt, deren vergrößerter Kontrast durch eine Dickenzunahme zu erklären ist. Die Partikel befinden sich hauptsächlich an den Rändern des linienförmigen, elektronenbestrahlten Probenbereiches. In der Mitte des Bereiches befindet sich ein Gebiet, in dem keine größeren Silberpartikel mehr zu finden sind. Die in der Mitte des bestrahlten Probenbereiches von Abb. 6.10 b) zu erkennenden sehr kleinen Partikel (Größe $< 10 \text{ nm}$) zeigen, daß eine unzerstörte Plasmapolymermatrix vorliegt und der Schichtaufbau der Probe erhalten wurde.

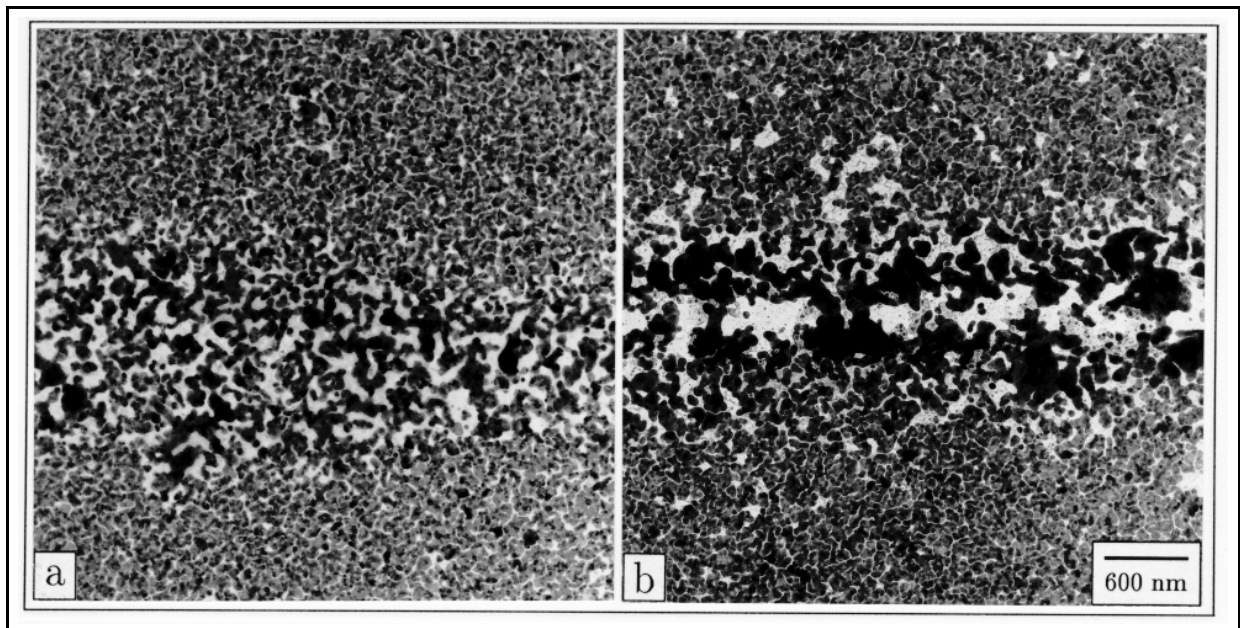


Abbildung 6.10: Unterschiedliche Mikrostrukturveränderungen in einer Plasmapolymer-Silber-Compositschicht durch 10 kV-Elektronenbestrahlung bei veränderter Exposition

Die Entstehung der vergrößerten Silberpartikel am Rande des bestrahlten Bereiches muß mit einem gerichteten Materialtransport aus dem nahezu silberfreien Bereich heraus verbunden sein. Dieser Prozeß wird in Abb. 6.11 durch die Analyse der Grauwert-Intensitätsverteilung quer zu dem linienhaften elektronenbestrahlten Gebiet veranschaulicht. Da die unterschiedlichen Grauwerte ein Maß für den elektronenmikroskopischen Kontrast der eingelagerten Silberpartikel (und demzufolge ihrer Dicke) sind, geben die Minima in der Verteilungskurve die Lage der Silberpartikel wieder. Die Maxima entsprechen den Plasmapolymerbereichen ohne eingelagerte Silberpartikel. Der Vergleich der Intensitätskurven in der unbestrahlten Probe (Abb. 6.11 a) und dem mit der geringeren Elektronendosis bestrahlten Gebiet (Abb. 6.11 b) zeigt bei beiden Proben eine regelmäßige Abfolge von Silberpartikeln und Plasmapolymereinschlüssen auf verschiedenen Längenskalen. Diese sind durch die Entstehung der vergrößerten Kristallite und die Plasmapolymereinschlüsse anstelle der schmalen Plasmapolymerkanäle zu erklären. In Abb. 6.11 c werden der breite silberfreie Bereich (Plateau der Verteilungsfunktion) und die Konzentration des Silbers an deren Rändern deutlich (breite Minima). Ein Mechanismus zur Beschreibung dieses zunächst als Migration mit bevorzugten Richtungen erscheinenden Effekts wird in Kap. 7.7 vorgeschlagen.

Die in Abb. 6.12 gezeigte Struktur (Schicht XXII) entstand durch die

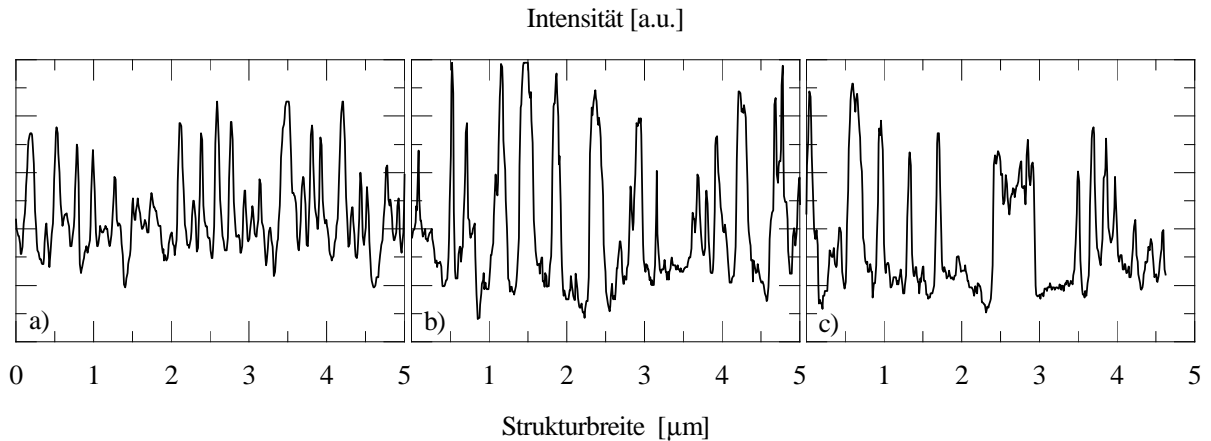


Abbildung 6.11: Silberverteilung in unveränderter Probe (a) und strukturell veränderten Gebieten nach Rekristallisation (b) und Migration (c)

aufeinanderfolgende Hin- und Rückbewegung der Probe nach einer Veränderung der Z-Position des Manipulators. Die Anlage zur externen Elektronenbestrahlung ist bereits in ihrer derzeitigen Ausbaustufe zur Erzeugung periodischer Abfolgen von Gebieten unterschiedlicher Mikrostruktur in Plasmapolymer-Silber-Compositschichten geeignet. Das weitere Potential der UHV-Anlage liegt in der Optimierung der Bestrahlungsbedingungen zur weiteren Verringerung des Elektronenstrahldurchmessers an die vom Hersteller angegebene Auflösungsgrenze von $\approx 0.2\,\mu\text{m}$. Mit dieser Annäherung wird der Ersatz der mechanischen Relativbewegung der Probe gegenüber dem Elektronenstrahl durch einen verbesserten Rastergenerator vorbereitet. Dieser ermöglicht eine präzisere Strukturierung durch die Elektronenstrahlführung bei feststehender Probe, flexible Auswahl des zu bestrahlenden Probenbereiches und eine bessere Kontrolle des Bestrahlungsvorganges.

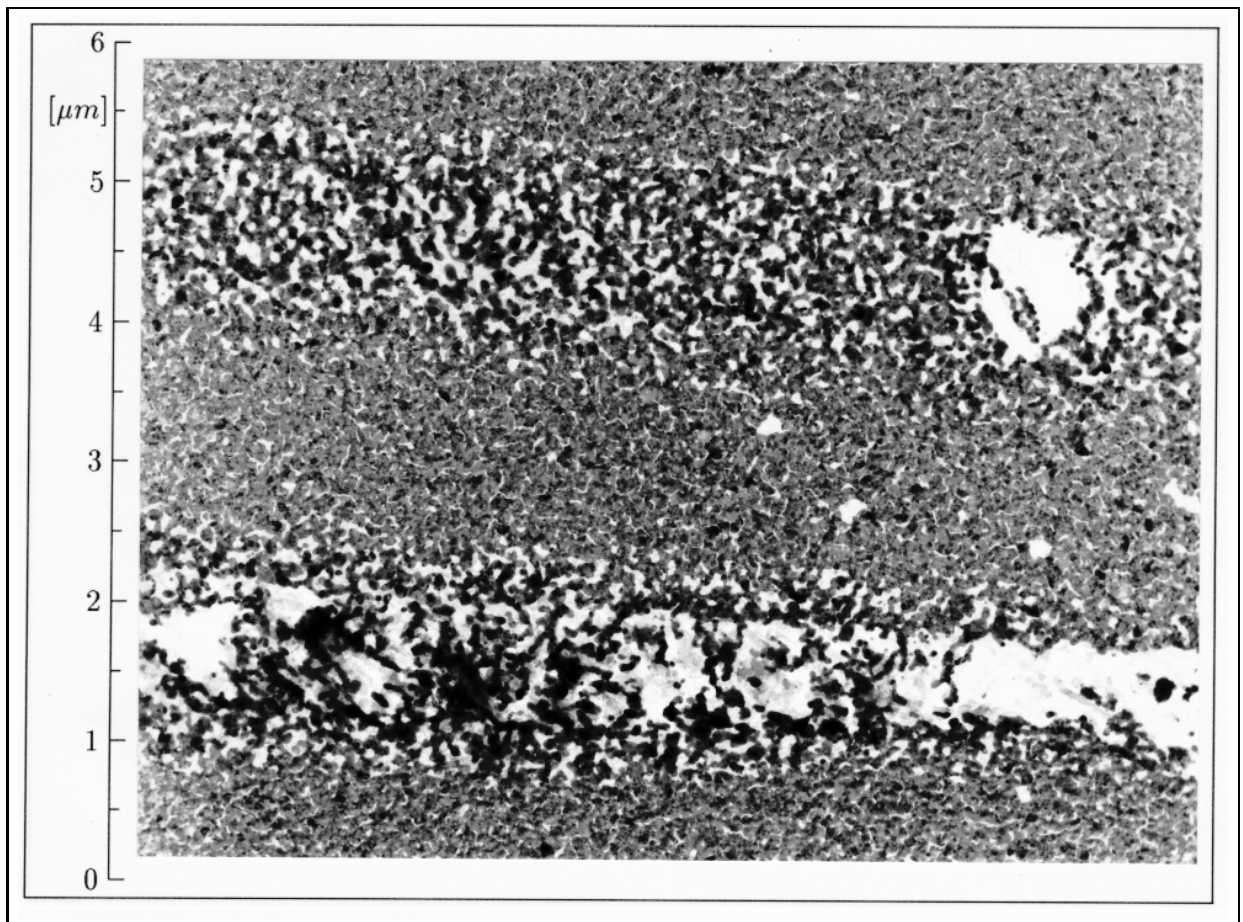


Abbildung 6.12: Linienstruktur als Folge von Mikrostrukturveränderungen in einer Plasmapolymer-Silber-Compositschicht durch mehrfache 10 kV-Elektronenbestrahlung

Kapitel 7

Mechanismen der Mikrostrukturveränderungen

7.1 Veränderungen der Stoffeigenschaften

7.1.1 Thermische Veränderungen an Plasmapolymeren

Plasmapolymerschichten aller verwendeten Monomere sind bei Raumtemperatur hart-elastisch. Wie bei vielen polymeren Werkstoffen kann bei einer Erwärmung eine kritische Temperatur des *Glasüberganges* T_g erreicht werden. Der Glasübergang entspricht dem Übergang von einer hart-elastischen zu einer gummi-elastischen Plasmapolymermatrix in Verbindung mit einer stark verringerten Viskosität. Oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g werden (Brownsche) Eigenbewegungen der Makromoleküle möglich. Die Temperatur T_g ist stark von der Kettenlänge und dem Vernetzungsgrad abhängig und für die verwendeten Plasmapolymere nicht genau bekannt. In der Literatur wird z.B. für kompaktes Poly-p-Phenylen (Monomer Benzen) $T_g = 550\text{K}$ angegeben [92]. Eine weitere Temperaturerhöhung führt zum Beginn der thermischen Zersetzung des Plasmapolymers bei der Temperatur T_z . Diese Prozesse werden an den verwendeten Plasmapolymeren derzeit noch untersucht.

Erste Ergebnisse einer Untersuchung durch Thermogravimetrische Analyse (TGA) sind in Abb. 7.1 gezeigt. Dazu wurde eine Plasmapolymerschicht (Leistungsdichte der Plasmapolymerisation 0.85Wcm^{-2}) mit einer Heizrate von 50Kmin^{-1} bis auf $T=673\text{K}$ und weiter mit 20Kmin^{-1} bis auf $T = 1073\text{K}$ erwärmt. Während der Erwärmung wird der relative Massenverlust der Probe als Folge thermischer Zersetzung gemessen.

Die Probe zeigt bei der Erwärmung bis auf 700K keinen signifikanten Massenverlust. Dies bestätigt die Ergebnisse zur Erhaltung des Mehrlagensystemes an extern bis 480K

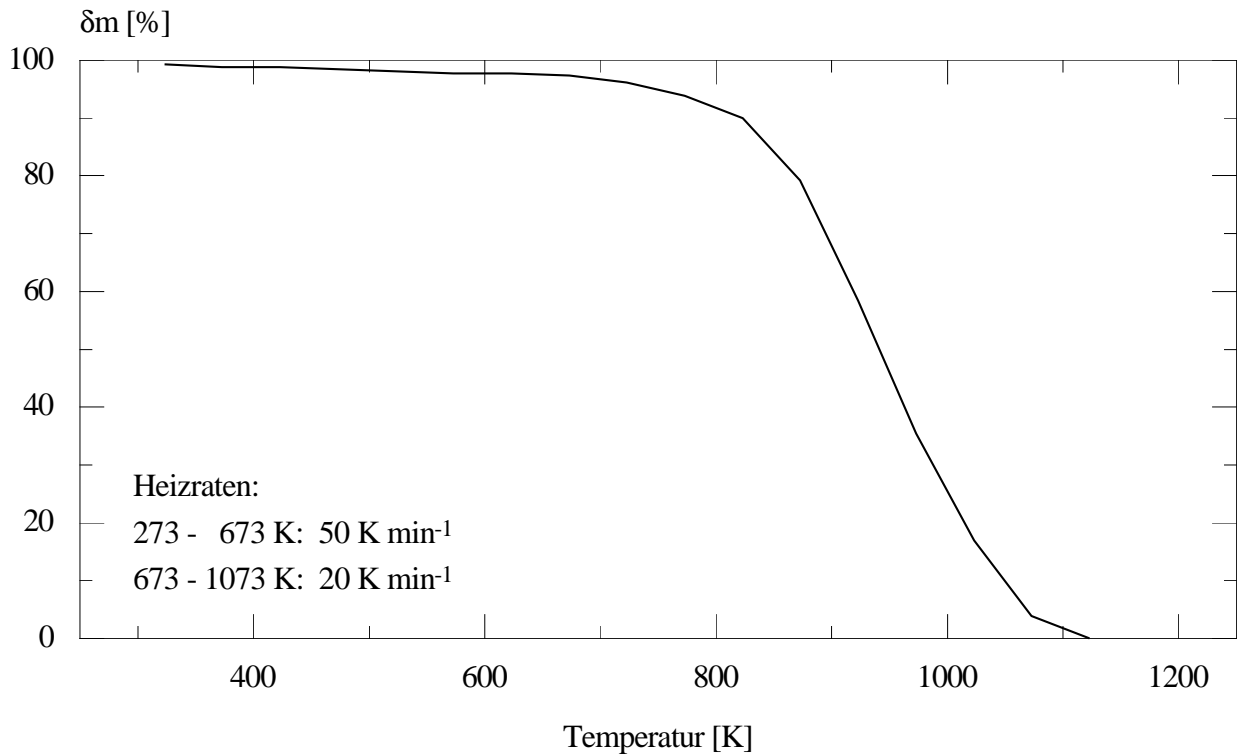


Abbildung 7.1: Thermogravimetrische Analyse einer Plasmapolymerschicht bei schrittweiser Erwärmung bis 1073 K

ausgeheizten Proben in Zusammenhang mit optischen Untersuchungen (vgl. Abs. 3.2.3). Bei der weiteren Erwärmung der Probe setzt ein kontinuierlicher Massenverlust ein, dessen Geschwindigkeit mit steigender Temperatur langsam zunimmt.

Nach Abschalten der Heizung bei 1073 K wird die Probe durch Restwärme für kurze Zeit weiter erwärmt. Die Plasmapolymerschicht ist bei 1123 K komplett zersetzt. Das als Matrixmaterial für Plasmapolymer-Metall-Compositschichten verwendete Plasmapolymer zeigt damit eine hohe thermische Stabilität bis zu einer Temperatur von ca. $T \approx 673$ K. Im Vergleich dazu wird durch TGA-Messungen an Plasmapolymerschichten fluorhaltiger Monomere eine wesentlich geringere thermische Stabilität gefunden [46]. Dabei wird ein signifikanter Massenverlust bereits bei $T < 473$ K gefunden.

Die Beschleunigung des Massenverlustes bei der Temperaturerhöhung $T > 673$ K steht im scheinbaren Widerspruch zu den in Abs. 5.3.3, 5.4.2 beschriebenen Experimenten bei wesentlich höheren Temperaturen T_{ph} mit Ausheizzeiten im Stunden-Bereich ohne Zerstörung der Probe. Eine Erklärung bietet aber die wahrscheinlich erhebliche Differenz

zwischen Temperatur am Probenhalter T_{ph} und tatsächlicher Temperatur T auf der Probe (vgl. Abs. 5.1).

7.1.2 Schmelzpunktverringering an Nanometermetallpartikeln

Die Erwärmung von Metallen führt beim Erreichen der Schmelztemperatur T_s zum Schmelzen des Materials und dem Verlust der kristallinen Struktur. Die Schmelztemperaturen der kompakten Materialien ($T_{s,Ag} = 1233\text{ K}$, $T_{s,Au} = 1336\text{ K}$) wurden bei thermischen und Laser-Ausheizungen nicht erreicht.

Eine Verringerung der Schmelztemperaturen als Funktion der Größe wird in [93, 94] an kleinen Metallpartikeln untersucht. Eine Abnahme unterhalb $T_s < 970\text{ K}$ wird erst an Partikeln der Größe $D < 4\text{ nm}$ erreicht.

Die tatsächlich am Probenort erreichte Temperatur liegt bei den *in situ* Experimenten zur thermischen Ausheizung noch unter der maximal eingestellten Temperatur $T_{ph} = 970\text{ K}$ (vgl. Abs. 5.1). Partikel, für die eine Schmelzpunktverringering bis unter diese Temperatur erwartet wird, müssen nochmals deutlich kleiner sein. Bei den TEM-Vergrößerungen zur *in situ* Untersuchung wurden Partikel in diesem Größenbereich nicht beobachtet. Damit ist die Schmelzpunktverringering für die beobachteten Prozesse zur Mikrostrukturveränderung nicht entscheidend.

7.2 Rekristallisation in dünnen Metallschichten

Die Mikrostruktur von Proben nach der Herstellung wurde mit den eingeführten Mikrostrukturtypen MST 1 bis 3 charakterisiert. Diese beschreiben die Form und Größe der eingelagerten Metallpartikel und enthalten keine Informationen über die Kristallstruktur der Metallpartikel. Mit einer thermischen Ausheizung sind aber Änderungen der Kristallstruktur verbunden. Diese Änderungen werden als *Rekristallisation* bezeichnet und können sowohl getrennt von als auch in Verbindung mit Veränderungen der MST beobachtet werden. Rekristallisationsvorgänge an einzelnen Metallpartikeln, die nicht zu Veränderungen der Partikelgröße und -form führen, werden hier nicht näher diskutiert.

In der Compositeschicht ist das Metall polykristallin eingelagert. Dies wurde durch Elektronenbeugungsaufnahmen nachgewiesen und entspricht den Untersuchungen zur Struktur dünner Metallschichten [22, 95]. Die polykristalline Struktur ist mit einem hohen Anteil Fehlordnungen (insbesondere Großwinkelkorngrenzen) verbunden, in denen Fehlordnungsenergie enthalten ist. Diese Energie kann mit einer Annäherung der realen an die ideale Kristallstruktur verringert werden. Die Veränderung der Kristallstruktur

erfolgt durch die Umlagerung von Metallatomen bei Diffusion auf der Grundlage unterschiedlicher Mechanismen, wobei innerhalb der Metallpartikel Volumen-, Oberflächen- und Korngrenzendiffusion unterschieden werden.

Detaillierte Untersuchungen zur thermisch aktivierten Rekristallisation an dünnen Metallschichten mit fcc-Struktur auf amorphen Substratmaterialien ergeben ein bevorzugtes Wachstum von Kristalliten der Orientierung $\langle 111 \rangle$ parallel zur Substratebene [95], speziell Untersuchungen an dünnen Silber-Schichten sind in [96, 97] zu finden. Dieses Verhalten ist energetisch begründbar, da die Kristallebenen der $\langle 111 \rangle$ -Orientierung die größte Packungsdichte haben und deren Wachstum damit zur geringst möglichen Oberflächen- und Grenzflächenenergie führt. Das bevorzugte Wachstum von Kristalliten dieser Orientierung wurde bereits in Abb. 5.13 (TEM, Dunkelfeld) beobachtet.

Die verringerten Kontrastunterschiede innerhalb der Metallpartikel bei der *in situ* TEM-Untersuchung von Plasmapolymetall-Compositschichten in der Hellfeld-Abbildung (z.B. Abb. 5.6 Ag, 5.10 Au) können mit den Veränderungen durch Rekristallisation bei Beibehaltung der Mikrostruktur erklärt werden. Die Abb. 7.2 a verdeutlicht die Veränderungen im Inneren der polykristallinen Metallpartikel unter Beibehaltung der äußeren Partikelgestalt.

Die im Vergleich zu den zitierten Untersuchungen (geschlossene Schichten, Dicken $\geq 100\text{nm}$) wesentlich verringerte Dicke der Compositschicht und deren Diskontinuität führen zu Rekristallisationseffekten, die sonst nicht beobachtbar sind (Abb. 7.2 b, c). Diese werden erklärbar, wenn die Rekristallisation mit einem Materialtransport (*Migration*) verbunden ist. Führt die Rekristallisation zu der Verkleinerung eines Kristallbereiches am Rande eines Partikels, so kann der fehlende Kontrast im TEM sofort beobachtet werden (Abb. 7.2 b, z.B. TEM-Abb. 5.10 b). Befindet sich ein derartiger Kristallbereich nicht am Rande eines Partikels, sondern bildet die Verbindung zwischen angrenzenden Kristalliten, so kann seine Größenverringerung zu einem Aufreißen des vorher geschlossenen Bereiches führen (Abb. 7.2 c, z.B. TEM-Abb. 5.4 b, 5.13 links). Als Folge dieses Aufreißen werden im TEM neu entstehende Probenbereiche beobachtet, in denen keine Metallpartikel mehr enthalten sind. Ein analoger Effekt wird auch bei der thermischen Ausheizung eines a-Ge/Au Schichtsystems berichtet [98].

Die Abb. 7.2 d demonstriert die Verhältnisse an einer im Vergleich zu den Compositschichten dicken Metallschicht. In [95] wird zunächst ein vorherrschendes vertikales Wachstum der einzelnen Kristallite berichtet. Dieses vertikale Wachstum wird von einem horizontalen abgelöst, wenn von der Unter- bis zur Oberseite der Schicht durchgehende Kristallite entstanden sind. Auf Grund der erhöhten Anzahl Einzelkristallite bei größerer Schichtdicke können die Veränderungen an einzelnen Kristalliten jedoch nicht zu einem Aufreißen der gesamten Schicht führen.

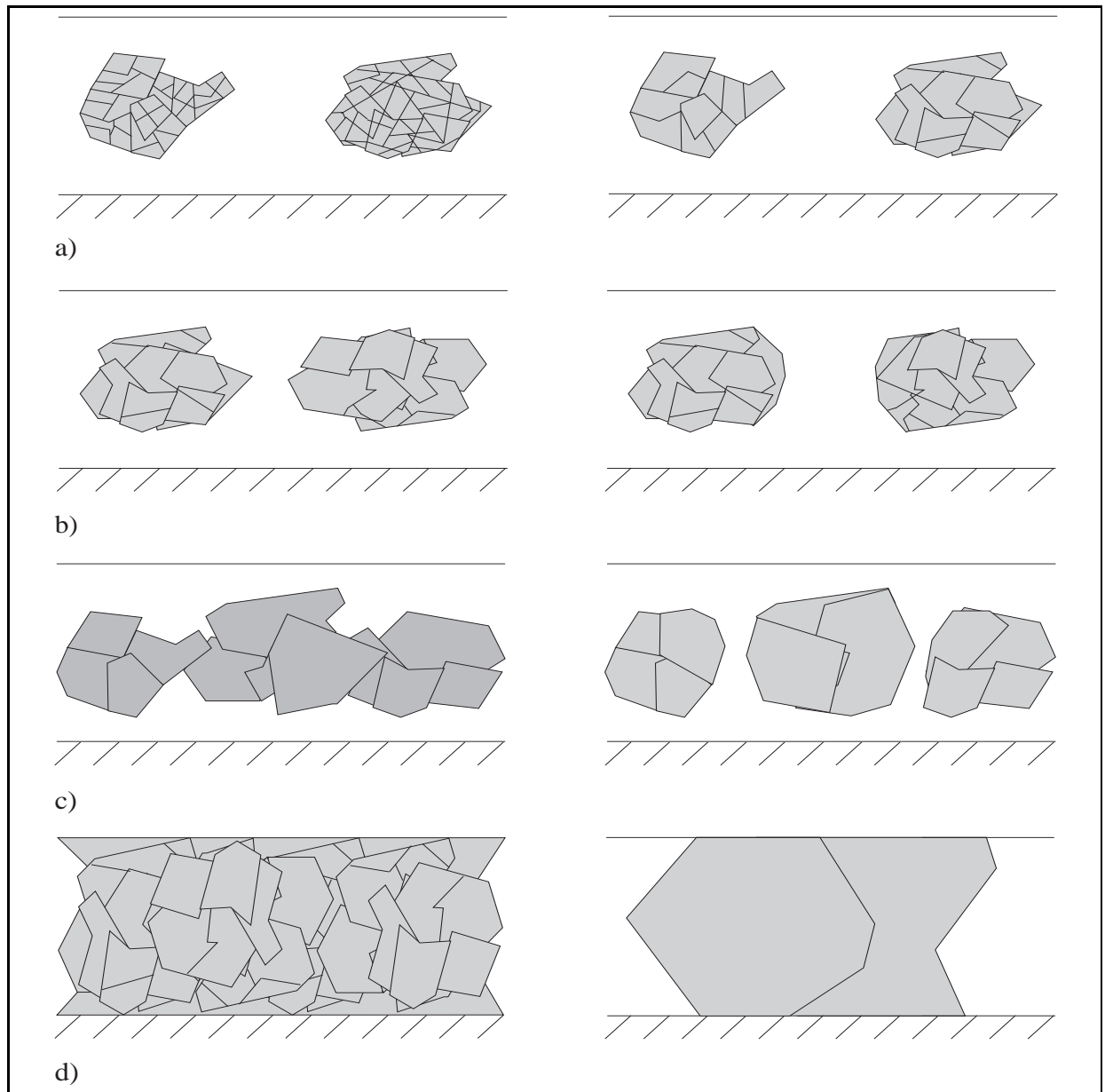


Abbildung 7.2: Modell für Rekristallisationseffekte in Plasmapolymers-Metall-Compositschichten: (a) Einzelne Metallpartikel (MST 3), (b) diskontinuierliche Metallschicht (MST 2), (c) geschlossene Metallschicht geringer Dicke (MST 1), (d) geschlossene Metallschicht größerer Dicke

7.3 Atomare Diffusion

7.3.1 Diffusionskonstanten

Die in Plasmapolymers-Metall-Compositschichten eingelagerten Metallpartikel im Nanometer-Größenbereich (MST 3) haben im Vergleich zur gleichen Menge bulk-

Material eine enorm vergrößerte Oberfläche und damit eine wesentlich größere Anzahl von Oberflächenatomen. Im Gegensatz zu Atomen im Inneren des Partikels, deren Bindungskräfte nach allen Seiten abgesättigt sind, sind die Atome an der Oberfläche Träger von freier Oberflächenenergie. Die formale thermodynamische Betrachtung läßt Prozesse erwarten, die zwecks Minimierung zu einem Abbau der freien Oberflächenenergie führen. Da bei Raumbedingungen Plasmapolymersmatrix und Metallpartikel in der festen Phase vorliegen, werden zunächst die Mechanismen atomarer Diffusion vorgestellt.

Allgemein führt in einem System mehrerer inhomogen gemischter chemischer Phasen der Ausgleich der Konzentrationsunterschiede zu einem Teilchenstrom (Diffusionsstrom) j_i der Komponente i , der dem Konzentrationsgefälle $\delta c_i / \delta x$ der Teilchendichte N_i / V (Konzentration) entgegengerichtet ist und mit dem 1. FICKSchen Gesetz beschrieben wird:

$$j_i = -D_i \left(\frac{\delta c_i}{\delta x} \right) \quad (7.1)$$

wobei D_i der Diffusionskoeffizient der Teilchensorte i ist. Der Diffusionskoeffizient ist temperaturabhängig nach einer ARRHENIUS-Beziehung:

$$D_i = D_i^0 \exp - \frac{E_a}{kT} \quad (7.2)$$

E_a gibt die Aktivierungsenergie des Diffusionsmechanismus und D^0 die Diffusionskonstante an. Die unterschiedlichen Aktivierungsenergien beeinflussen die Effektivität der verschiedenen Diffusionsvorgänge in Abhängigkeit von der Temperatur.

In Silber ($E_{\text{vol}} = 192 \text{ kJmol}^{-1}$, $E_{\text{gb}} = 89 \text{ kJmol}^{-1}$) überwiegt bei Raumtemperatur die Korngrenzendiffusion, während bei der thermischen Ausheizung für Temperaturen $T > 473 \text{ K}$ die Volumendiffusion schneller erfolgt.

Durch Diffusion wird die Menge der einzelnen Stoffe im System nicht verändert. Die Erhaltung wird mit einer Kontinuitätsgleichung beschrieben und führt bei Anwendung auf das 1. FICKSche Gesetz zur Beschreibung des Zeitablaufes der Diffusion, formuliert im 2. FICKSchen Gesetz:

$$\frac{\delta c_i}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta x_i} \left(D_i \frac{\delta c_i}{\delta x_i} \right) \quad (7.3)$$

Die Lösung der partiellen Differentialgleichung 7.3 unter Vorgabe verschiedenster Randbedingungen und Geometrien wird zur mathematischen Bestimmung der Diffusionskoeffizienten benutzt [99].

Die auf Diffusionsvorgängen beruhenden Effekte der OSTWALD-Reifung und der *Koaleszenz* werden zur Erklärung der Größen- und Formveränderungen der kleinen Metallpartikel in Plasmapolymer-Metall-Compositschichten verwendet.

7.3.2 Theorie der OSTWALD-Reifung

W. OSTWALD beobachtete 1900 das Wachstum von Quecksilberoxidpartikeln in Lösung, ohne daß Substanz zugeführt wurde. Das Wachstum der größeren Partikel erfolgte bei parallelem Verschwinden bzw. der Verkleinerung der kleinen Partikel. Der Prozeß wird daher als OSTWALD-*Reifung* bezeichnet. Das Verhalten ist mit klassischen thermodynamischen Methoden erklärbar und wird daher qualitativ an vielen Systemen gefunden, bei denen disperse Partikel statistisch in ein Medium eingelagert sind.

Die verschiedenen Partikelgrößen führen zu unterschiedlichen *Lösungskonzentrationen* $c(R)$ an der Grenzfläche zwischen Partikel und umgebendem Medium, so daß zum Ausgleich ein atomarer Diffusionsstrom durch das umgebende Medium notwendig ist.

Die Partikelgrößenanalyse an Plasmapolymer-Metall-Compositschichten hat die unterschiedlichen Partikelgrößen der eingelagerten Metallpartikel bereits gezeigt. Atomare Diffusion von Metallatomen in Polymeren wurde bereits an verschiedenen Systemen nachgewiesen und näher untersucht (vgl. Abs. 2.2.4). Die wesentlichen Voraussetzungen für eine *Ostwald*-Reifung in Plasmapolymer-Metall-Compositschichten werden daher prinzipiell erfüllt. Daher wird die Theorie dargestellt und zur Erklärung der in Abs. 5.3.3, Abb. 5.8 beschriebenen Effekte verwendet.

Die Konzentration um ein Partikel vom Radius R kann durch Ableitung aus der GIBBS-THOMSON-Gleichung mit der Lösungskonzentration $c(R)$ beschrieben werden:

$$c(R) = c_{\infty} e^{\frac{2\sigma\Omega}{k_B T R}} \quad (7.4)$$

Dabei geben mit Bezug auf das untersuchte System c_{∞} die Lösungskonzentration an der ebenen Grenzfläche (Partikel mit unendlich großem Radius) Plasmapolymer/Metall, σ die Oberflächenenergie des Metallpartikels und Ω das Atomvolumen des Metalls an. Die Entwicklung von Gl. 7.4 für $2\sigma\Omega \ll k_B T R$ führt auf die lineare Darstellung:

$$c(R) = c_{\infty} \left(1 + \frac{2\sigma\Omega}{k_B T R} \right) \quad (7.5)$$

Die qualitative Auswertung von Gl. 7.5 zeigt, daß für $R_1 > R_2$ stets $c(R_1) < c(R_2)$ wird, so daß die atomare Diffusion hin zum größeren Partikel gerichtet ist. Die Folge

ist ein Wachsen der größeren Partikel zu Lasten der kleineren, das von OSTWALD erstmals beobachtet wurde. Die thermodynamische Beschreibung des Zeitverhaltens erfolgte durch LIFSHITZ und SLYOZOV [100] für das Wachstum von Ausfällungen in einer übersättigten Lösung und wurde von WAGNER [101] weiterentwickelt. Der Volumenanteil der festen Komponente in der Lösung wird durch Annahme einer unendlich großen Verdünnung dabei nicht berücksichtigt. Im Ergebnis (*LSW-Theorie*) wird unter der Annahme von Diffusion durch ein homogenes Matrixmaterial und daher unter Verwendung des Volumendiffusionskoeffizienten ein lineares Anwachsen der mittleren Partikelgröße ($\sim R^3$) proportional zur Zeit vorhergesagt:

$$\bar{R}^3(t) - \bar{R}_0^3(t_0) = K_{LSW} \cdot t \quad (7.6)$$

Der Proportionalitätsfaktor K_{LSW} gibt die Material- und Temperaturabhängigkeit des Prozesses an ($\Omega \dots$ Atomvolumen):

$$K_{LSW} = \frac{8}{9} \frac{\sigma \Omega c_\infty D}{k_B T} \quad (7.7)$$

Zusätzlich zur Entwicklung der mittleren Partikelgröße R wird eine Aussage zur Partikelgrößenverteilung gemacht. Die Partikelgrößenverteilung wird dazu mit der *relativen Partikelgröße* $p = R/\bar{R}$ beschrieben (Normierung gemäß Gl. 7.8), die maximale auftretende Partikelgröße ist mit $3/2\bar{R}$ gegeben. Die zeitliche Entwicklung ergibt für große Zeiten einen asymptotischen Grenzfall, in dem die Verteilung der relativen Partikelgröße zeitunabhängig (stationäre Verteilung) wird (Gl. 7.9, Abb. 7.3):

$$\int_0^{3/2} h(p) dp = 1 \quad (7.8)$$

$$h(p) = p^2 \cdot \left(\frac{3}{3+p}\right)^{\frac{7}{3}} \cdot \left(\frac{3}{3-2p}\right)^{\frac{11}{3}} \cdot e^{\frac{-2p}{3-2p}} \quad (7.9)$$

Die Anwendung der LSW-Theorie auf reale Systeme zeigt jedoch vielfach unbefriedigende Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Partikelgrößenverteilungen, so daß eine Reihe von Erweiterungen geschaffen wurden.

Von ARDELL [102] wurde erstmals ein füllfaktorabhängiges Modell vorgeschlagen, bei dem der Reifungsprozeß wesentlich durch den Diffusionsstrom zwischen einem Partikel und seinem nächsten Nachbarn bestimmt wird. Außerdem sollten die Abstände l zwischen den Partikeln größer als deren typische Größe sein: $l \gg \bar{R}$. Im Ergebnis wird eine füllfaktorabhängige Ratengleichung erhalten, deren allgemeine Formulierung in Gl. 7.10

$R^n - R^n_t$	Mechanismus
n=2	Oberflächenreaktion
n=3	Diffusion im Volumen
n=4	Diffusion entlang Korngrenzen
n=5	Diffusion entlang von Versetzungen

Tabelle 7.1: Zeitabhängigkeit verschiedener Reifungsmechanismen [106]

gegeben ist. Die Kopplung $g(f)$ ist ebenfalls Gegenstand einer Reihe von Erweiterungen der LSW-Theorie.

$$\bar{R}^3(t) - \bar{R}_0^3(t_0) = K(f) \cdot t, \quad K(f) = g(f)K_{LSW} \quad (7.10)$$

Gegenüber der LSW-Theorie (als Grenzfall für verschwindenden Füllfaktor enthalten) verändern sich die stationäre Partikelgrößenverteilungsfunktion $h(p)$ und der Ratenkoeffizient K zu Funktionen des Füllfaktors. Mit zunehmendem Füllfaktor wird $h(p)$ breiter und weniger asymmetrisch und bricht erst bei höheren Werten (2.25 für $f = 1$) ab. Das Verhältnis der Ratenkonstanten $K(f)_{\text{Ardell}}/K_{\text{LSW}}$ wächst mit dem Füllfaktor ausgehend vom Wert 1 ($f=0$) schnell an.

BRAILSFORD und WYNBLATT (BW-Näherung, [103]) bedienen sich zur Lösung der Diffusionsgleichungen eines anderen mathematischen Konzeptes und erhalten eine weniger starke Kopplung des Ratenkoeffizienten K an den Füllfaktor, die besser den experimentellen Befunden entspricht.

Eine numerische Lösung auf Grundlage von Vielteilchendiffusion geben VOORHEES und GLICKSMAN (GV-Theorie) an [104]. Dabei werden die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen explizit erfaßt. Die auf Grundlage der Theorie simulierten Partikelgrößenverteilungsfunktionen sind in [105] angegeben.

Wesentliche Erweiterungen hinsichtlich der berücksichtigten physikalischen Effekte im System existieren durch die Einbeziehung der Koaleszenz (DNS-Theorie, [106]), die durch das Verschmelzen zweier Partikel den Reifungsprozeß beschleunigt, sowie die Analyse der Zeitabhängigkeit für verschiedene Diffusionsmechanismen ([107], Veränderung von Gl. 7.6). Diese sind in Tab. 7.3.2 gegeben.

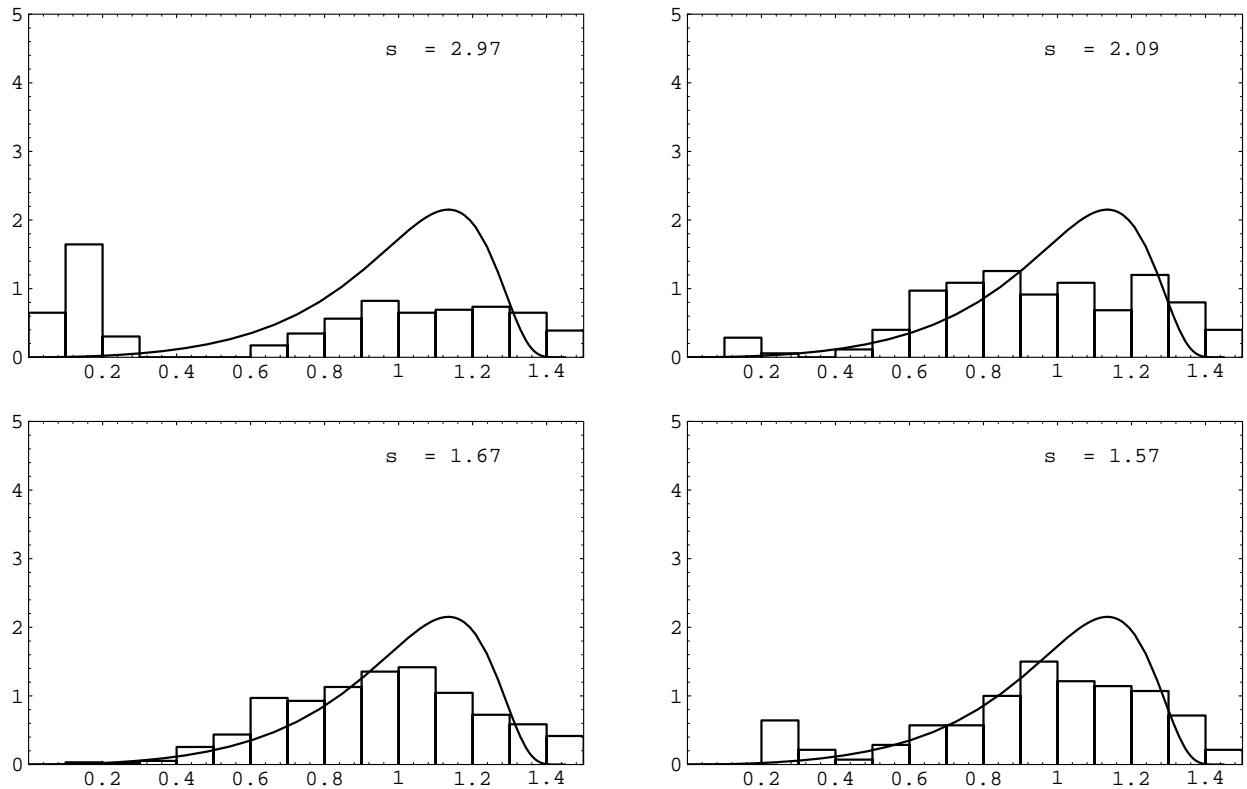


Abbildung 7.3: Partikelgrößenverteilung vor (links) und nach (rechts) in situ-Ausheizung: Plasmapolymersilber-Compositschicht (oben), Plasmapolymergold-Compositschicht (unten); durchgezogene Kurve - zeitunabhängige Verteilungsfunktion nach LSW-Theorie

7.3.3 Anwendung auf Plasmapolymersilber-Metall-Compositschichten

Eine exakte Analyse des Zeitverhaltens bei Ostwald-Reifung ist an eine aussagekräftige Partikelgrößenbestimmung der realen Probe gebunden. Diese ist für Plasmapolymersilber-Metall-Compositschichten nur an Proben des MST 3B möglich. Die Versuche zur *in situ* Ausheizung führten bei der zur Verfügung stehenden Zeit zu Verkleinerung und Verschwinden der kleinsten eingelagerten Metallpartikel (Abb. 5.6 b, 5.8). Das in diesen Partikeln enthaltene Metall ist nach deren Verschwinden an den verbleibenden größeren Partikeln angelagert. Die daraus folgende Größenzunahme ist jedoch gering und durch Bildanalyse noch nicht nachweisbar. Die Analyse der Partikelgrößenverteilung vor und nach einer thermischen *in situ* Ausheizung im TEM gibt im wesentlichen den Effekt der verringerten Partikelanzahl wieder. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.3 für eine Plasmapolymersilber- (Schicht IV, oben, 8 h bei $T_{ph} = 770$ K) und eine Plasmapolymergold-Compositschicht (Schicht XVII, unten, 1h stufenweise bis 1030 K) dargestellt. Die Histogramme enthalten die Darstellung bei

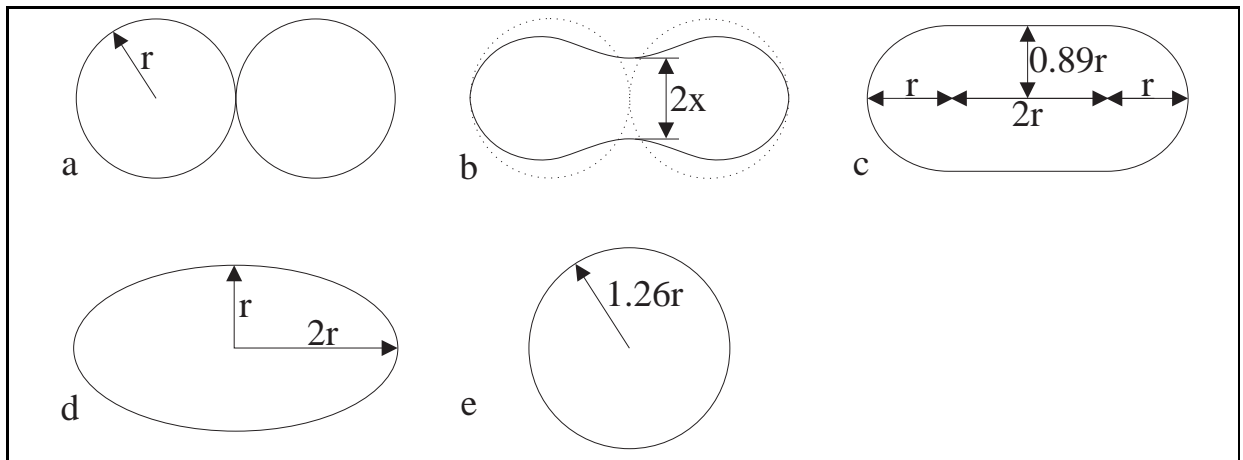


Abbildung 7.4: Modellvorstellungen zum Ablauf der Koaleszenz [108]

Verwendung der relativen Partikelgröße p . Die durchgezogene Linie gibt die zeitunabhängige Partikelgrößenverteilung nach Gl. 7.9 an. Als Maß für die Abweichung der tatsächlichen von der zeitunabhängigen Verteilung wurde die Größe $s = \sqrt{\sum \delta f_i^2}$ berechnet, wobei δf^2 das Fehlerquadrat in den Intervallen lt. Abb. angibt. An beiden Proben führt die thermische Ausheizung zu einer deutlichen Verringerung der Abweichung s und damit zu einer Annäherung an die Partikelgrößenverteilung entsprechend der LSW-Theorie. Es liegt daher nahe, die thermisch induzierten Partikelgrößenveränderungen an Proben mit voneinander getrennten Metallpartikeln als Folge atomarer Diffusion von Silberatomen durch die Plasmapolymersmatrix und OSTWALD-Reifung zu betrachten. Eine genauere Untersuchung dieses Prozesses ist nur an Proben des MST 3B möglich. Gegenstand selbständiger Folgeuntersuchungen ist insbesondere die zeitaufwendige Bestimmung der Ratenkonstanten.

7.3.4 Koaleszenz

Die Theorie der OSTWALD-Reifung wurde für Systeme mit einem verschwindenden Anteil der dispergierten Phase entwickelt und für deutlich von Null verschiedene Füllfaktoren weiterentwickelt. Mit wachsendem Füllfaktor entsteht das Problem der Berücksichtigung von Kontakten zwischen verschiedenen Aggregaten der dispergierten Phase (hier Metallpartikel in der Plasmapolymersmatrix). Dieser Effekt wird in der DNS-Theorie durch eine leichte Korrektur der Ratenkonstanten für die OSTWALD-Reifung berücksichtigt, ist aber unter dem Begriff *Sintern* auch Gegenstand einer Vielzahl eigenständiger Untersuchungen.

Ausgangspunkt war die Untersuchung des Sintervorganges in der Pulvermetallurgie. Ziel des technologischen Prozesses ist die Verdichtung und Formgebung an reinen oder Gemischen von Metallpulvern bei einer Wärmebehandlung von ca. 60 bis 80 % der Schmelztemperatur des Metalles. Dabei wurden Gefügeveränderungen wie das Zusammenwachsen von Metallkörnern und das damit verbundene Schrumpfen (*shrinking*) durch die Verdrängung von Hohlräumen beobachtet. Die Körner derartiger Metallpulver haben dabei Größen im Bereich von einem bis mehreren Mikrometern.

Durch den Kontakt zweier kugelförmiger Teilchen entsteht ein neues Partikel mit einer hohen freien Oberflächenenergie. Um diese zu verringern ist eine Formveränderung des Partikels notwendig. Die einzelnen Etappen dieser Formänderung sind ausgehend von zwei kugelförmigen Partikeln in Abb. 7.3.4 gezeigt. Nach dem Kontakt der Partikel (a) erfolgt dabei ein Stofftransport in den Kontaktbereich, der zu dem Ausbilden eines Kontakthalses und damit zur Entstehung des neuen Partikels führt (b). Der Kontakthals wächst bei gleichzeitiger Verringerung der Ausgangsradien der ehemaligen Einzelpartikel an. Das entstehende hantelförmige Gebilde (c) wird zu einem Ellipsoid (d) und erreicht schließlich Kugelform (e). Eine ausführliche Modellierung des zeitlichen Verlaufes ohne experimentelle Ergebnisse findet sich in [108].

Die Formveränderung der Partikel ist mit Stofftransport verbunden, der durch verschiedene Mechanismen erfolgen kann. Für kristalline Metallpartikel sind Diffusionsmechanismen am effektivsten. Um eine Koaleszenz zweier Partikel zu erreichen, müssen diese sich bis zur Ausbildung eines Kontakthalses hinreichend lange berühren. In Abhängigkeit von den unterschiedlichen Transportmechanismen wurden Zeitgesetze aufgestellt, die die zeitliche Entwicklung des Verhältnisses von Radius des Kontakthalses x zu Radius des Partikels a beschreiben.

Im folgenden werden die Gleichungen zur Zeitentwicklung für kristalline Partikel bei der Annahme von Volumenselbstdiffusion (Gl. 7.11 [109]), Oberflächendiffusion (Gl. 7.12, [110]) sowie Korngrenzendiffusion (Gl. 7.13, [111]) angegeben. Für Metallpulvergemische im Mikrometer-Größenbereich sind diese Werte durch vielfältige Messungen bestätigt (vgl. Übersicht in [112]).

$$\frac{x^5}{a^2} = \frac{20\sigma\delta^3 D_{vol}}{kT} t \quad (7.11)$$

$$\frac{x^7}{a^3} = \frac{28\sigma\delta^4 D_{surf}}{kT} t \quad (7.12)$$

$$\frac{x^6}{a^2} = \frac{960\sigma\delta^4 D_{gb}}{kT} t \quad (7.13)$$

Abbildung 7.5: Koaleszenz zweier Silberpartikel in Plasmapolymersmatrix bei HRTEM-Bedingungen, ohne thermische Aktivierung: a - voneinander getrennte Silberpartikel, b - Ausbildung des Kontakthalses nach Berührung, c - e Wachstum des Kontakthalses

TEM-Abbildungen auf den folgenden Seiten

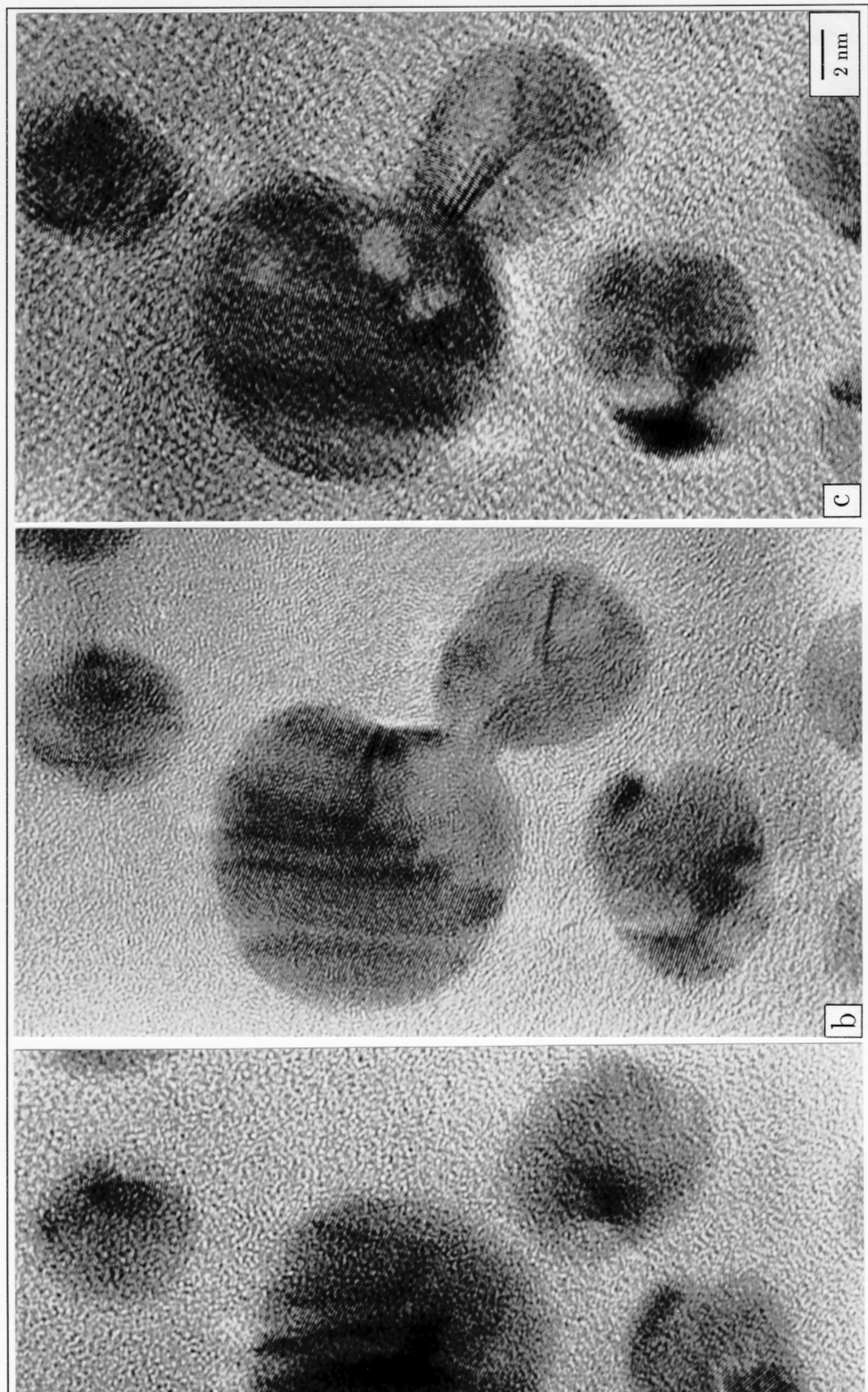
Die Gleichungen enthalten die materialabhängigen Größen Freie Oberflächenenergie σ , Diffusionskonstante D_{xx} (abhängig vom Diffusionsmechanismus) und Atomabstand δ .

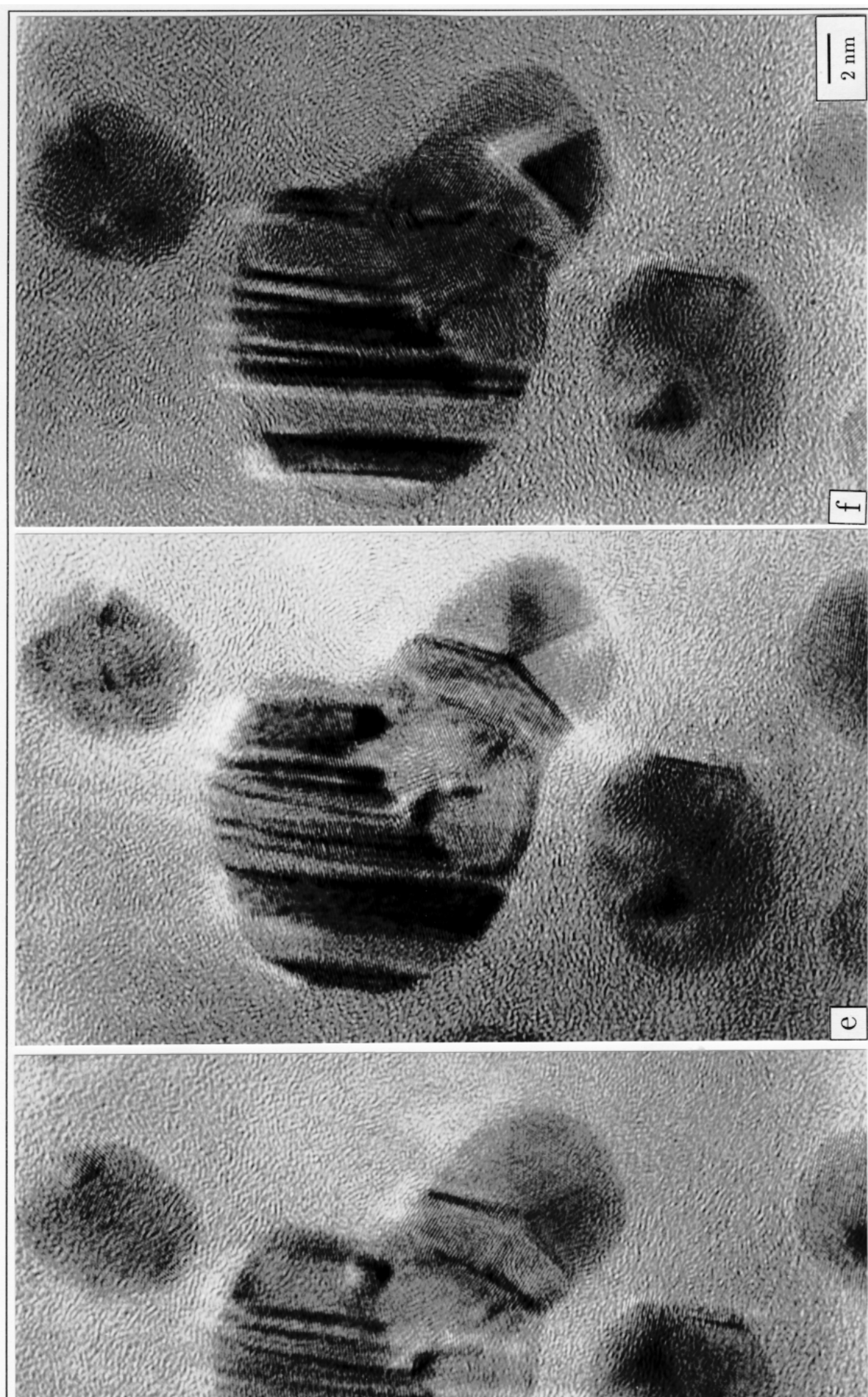
Die Beobachtung von Koaleszenz an frei auf Substraten aufliegenden Nanometallpartikeln erfolgte bereits bei Aktivierung durch Laserbestrahlung [51], Elektronenbestrahlung [113] und durch starke elektrische Felder [114]. Mittlerweile ermöglicht das HRTEM die Beobachtung von Koaleszenzvorgängen im Nanometer-Größenbereich in atomarer Auflösung.

Durch FLÜELI, [115] wurde die Koaleszenz von freien Goldpartikeln auf einem amorphen Kohlenstoffsubstrat *in situ* beobachtet. Die Probenerwärmung unter Hochauflösungsbedingungen aktivierte die Bewegung der Partikel auf dem Substrat. Bei dem Zusammentreffen zweier Partikel wurde an der Kontaktstelle zwischen zwei gleich oder unterschiedlich orientierten Kristalldomänen in den Partikeln unterschieden. In beiden Fällen wurden an der Kontaktstelle die Ausbildung einer gemeinsamen Korngrenze und das folgende Wachstum des Kontakthalses gefunden.

Im Unterschied zu diesen frei aufliegenden Partikeln konnte bei der Untersuchung von Plasmapolymers-Silber-Compositschichten erstmals die Koaleszenz an vollständig in einer Matrix eingeschlossenen Partikeln beobachtet werden (Abb. 7.5). Dazu wurde die Probe (Schicht III) zunächst unter Hochauflösungsbedingungen im TEM CM 20 FEG beobachtet (Abb. a). Nach der maximalen Fokussierung des Elektronenstrahles erfolgte eine Bewegung der Partikel bis zum Kontakt aufeinander zu. Nach der Defokussierung bis auf Beobachtungsbedingungen wird zwischen den Partikeln ein Nacken beobachtet (Abb. b), der weiter wächst (Abb. c, d) bis die Breite des Nackens den Durchmesser des kleineren der beiden Partikel erreicht (Abb. e). Während des Wachstums können an der Kontaktstelle Netzebenen in atomarer Auflösung beobachtet werden. Der Prozeß läuft daher unterhalb der Schmelztemperatur der Silberpartikel ab. Die darauf folgende Defokussierung des Elektronenstrahles führte zu Verlangsamung und Abbruch des Koaleszenzprozesses. Bei der erneuten leichten Fokussierung läuft der Koaleszenzprozeß langsam weiter (Abb. f).

In dem Experiment wurden zunächst zwei voneinander getrennte Silberpartikel beobachtet. Die Bewegung aufeinander zu wird bei den vollständig in einer hart-elastischen Plasmapolymersmatrix eingelagerten Partikeln möglich, wenn die Matrix bis über die





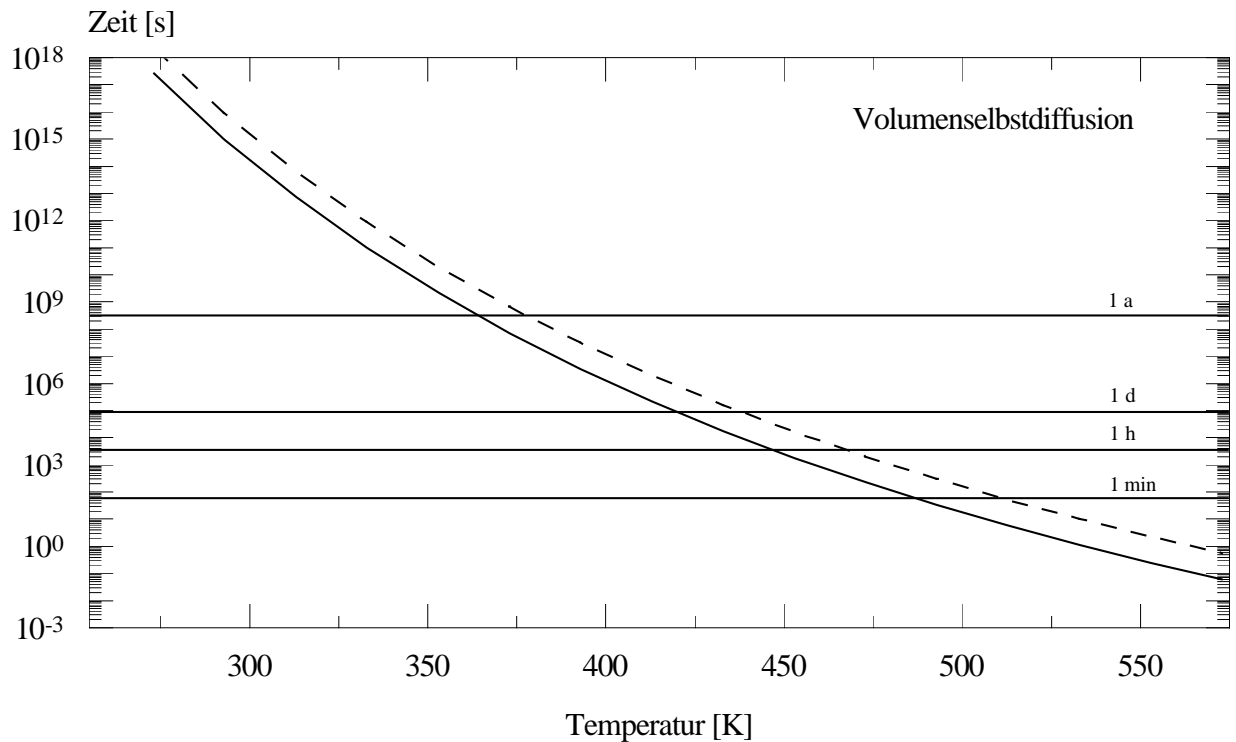


Abbildung 7.6: Temperaturabhängigkeit des Koaleszenzprozesses (Volumenselbstdiffusion): Zeit bis zum Ausbilden eines Nackens mit 1 nm Radius zwischen zwei Silberpartikeln (\cdots jeweils 5 nm Radius, $—$ jeweils 15 nm Radius)

Glasübergangstemperatur T_g erwärmt und die Viskosität stark verringert wird. Das Experiment hat gezeigt, daß diese Erwärmung bei extremer Strahlfokussierung unter Hochauflösungsbedingungen im TEM möglich ist. Im Extremfall kann die Bestrahlung auch bis zur Zerstörung und dem Entstehen von Löchern in der Matrix fortgesetzt werden.

Die notwendige Glasübergangstemperatur T_g konnte für das verwendete Plasmapolymer bisher nicht bestimmt werden. Die nach der gegenseitigen Berührung der Silberpartikel beobachtete Formveränderung entspricht den Modellvorstellungen zur Koaleszenz zweier Partikel nach Abb. 7.3.4 und erfolgt auf der Grundlage thermisch aktivierter Diffusion von Silberatomen. Nach dem erfolgten Kontakt der Silberpartikel kann das fortschreitende Wachstum des Nackens zwischen den Silberpartikeln auch bei einer Temperatur unterhalb T_g beobachtet werden.

Die nähere Untersuchung der Diffusionsprozesse für die Koaleszenz ist zum einen an die Temperaturbestimmung am Probenort gebunden und erfordert zum anderen eine Verbesserung der Möglichkeiten zur elektronischen Bilderfassung zwecks schnellerer

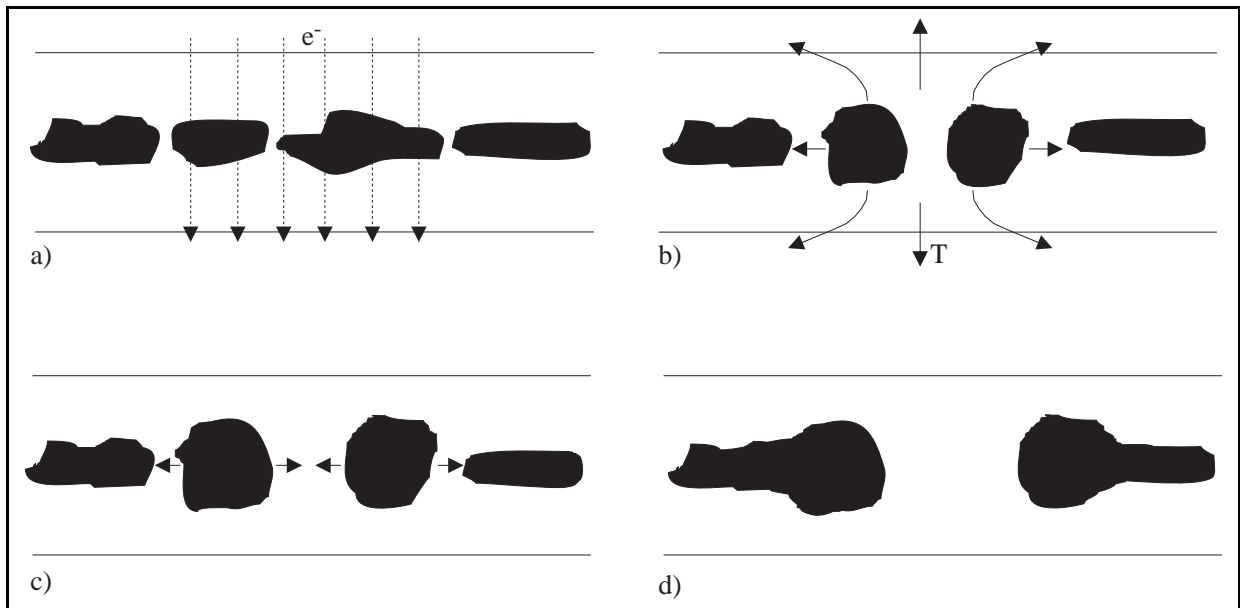


Abbildung 7.7: Modellvorstellung zur elektronenstrahlinduzierten Migration in Plasmapolymer-Silber-Compositschichten: (a) Bestrahlung eines ausgewählten Probenbereiches, (b) Erwärmung, Aufreißen geschlossener Bereiche durch Rekristallisation, (c) Erhöhte Beweglichkeit und Kontakte der Silberpartikel in der viskosen Matrix, (d) Koaleszenz und bleibende Anlagerung am Rande des bestrahlten Bereiches

Gewinnung von Bildsequenzen. In Abb. 7.6 sind unter Verwendung der Gl. 7.11 Koaleszenzzeiten für Volumenselbstdiffusion in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet, die eingetragenen Zeitgeraden dienen der Orientierung. Die angegebene Zeit wird zur Ausbildung eines Nackens vom Radius 1 nm zwischen zwei gleich großen Partikeln mit Radien von 5 bzw. 15 nm benötigt. Dabei wurden die Oberflächenenergie von Ag mit $\gamma = 2 \text{ J m}^{-2}$ und der Atomabstand mit $\delta = 2 * r_{Ag} = 3.40 \text{ \AA}$ [116] angesetzt. Der angenommene Partikelradius 5 nm ist mit dem größeren Silberpartikel aus Abb. 7.5 vergleichbar. Die starke Temperaturabhängigkeit der Koaleszenzzeit führt zu einem sehr schmalen Temperaturfenster, in dem die Koaleszenz durch eine schnelle Ausbildung eines Kontakthalses zwischen den Partikeln möglich wird und gleichzeitig noch zeitaufgelöst *in situ* beobachtbar ist.

Ausgehend von dem *in situ* Nachweis der Koaleszenz von vollständig in einer Plasmapolymermatrix eingelagerten Silberpartikeln wird eine Modellvorstellung zur Erklärung der Mikrostrukturveränderungen durch externe Elektronenbestrahlung (Abb. 6.10) vorgeschlagen.

Die einzelnen Stufen der Mikrostrukturentwicklung sind in Abb. 7.7 zusammengefaßt. Im Unterschied zu dem HRTEM wird bei der externen Elektronenbestrahlung mit einer verringerten Energie E_0 und einer geringeren Stromdichte gearbeitet. Die geringere Energie der einfallenden Elektronen führt aber zu einem veränderten Streuverhalten in der Probe. Durch die Zunahme der inelastischen Streuung in der Probe wird auch bei verringerter Elektronenenergie eine wesentliche Erwärmung der Probe erreicht (Abb. 7.7 a). Diese führt zunächst zu Rekristallisationsprozessen in den Silberpartikeln und wurde in den linienförmigen mikrostrukturveränderten Gebieten mehrfach beobachtet (Abb. 6.7, 6.9, 6.10 links).

Besitzen die Proben vor der Elektronenbestrahlung eine Mikrostruktur der Typen 1 bis 2B, kann nach der Bestrahlung häufig ein Aufreißen der geschlossenen Silberbereiche durch Rekristallisation beobachtet werden (Abb. 7.7 b).

Die Bestrahlung führt zu Temperaturerhöhungen über die Glasübergangstemperatur hinaus: $T > T_g$. Das deutliche Überschreiten der Temperatur T_g führt zur Zerstörung des Schichtsystems durch Aufreißen entlang des bestrahlten Bereiches und wird im Experiment häufig beobachtet (vgl. Abb. 6.4, 6.5). Erfolgt die Erwärmung nicht wesentlich über T_g , wird die Bewegung der Silberpartikel in der viskosen Matrix ermöglicht (Abb. 7.7 c). Im Unterschied zu den HRTEM-Beobachtungsbedingungen wird durch den wesentlich vergrößerten Elektronenstrahldurchmesser und die Relativbewegung der Probe ein linienförmiger Bereich einer Breite von mehreren Mikrometern erwärmt, in dem die Bewegung von Silberpartikeln möglich ist. Diese führt zu Kontakten und Koaleszenz zwischen den Partikeln, so daß wesentlich vergrößerte Partikel entstehen.

Hin zu den Rändern des bestrahlten Bereiches nimmt die Temperatur stark ab und erreicht nicht mehr T_g . Ursache ist die runde Form des Elektronenstrahles. Diese führt bei der Entfernung vom Strahlzentrum hin zum Rand zu einer verkürzten Bestrahlungsdauer. Bewegen sich Silberpartikel in Richtung zum Rand, nimmt die Viskosität der Plasmapolymersmatrix ab und führt zu verringerter Beweglichkeit der Partikel. Diese verbleiben daher bevorzugt am Rande des bestrahlten Probenbereiches (Abb. 7.7 d). Nach Abschluß der Bestrahlung werden im Zentrum des bestrahlten Bereiches nur noch wenige eingelagerte Partikel beobachtet. Im Gegensatz dazu ist am Rande des bestrahlten Bereiches ein erhöhter Kontrast im Vergleich zu dem nicht bestrahlten Probenbereich zu beobachten (vgl. Abb. 6.10 rechts).

7.4 Grenze der Modifizierbarkeit

Bei den Versuchen zur thermischen Ausheizung von Plasmapolymer-Metall-Compositschichten bis zu der Temperatur $T_{ph} = 970\text{ K}$ wurden an den eingelagerten Silberpartikeln sprunghafte Verkleinerungen bis hin zum „Verschwinden“ beobachtet. Im Gegensatz zu Mikrostrukturveränderungen durch Rekristallisation und Koaleszenz wurden keine Anzeichen einer bloßen Umlagerung der Metallpartikel gefunden. Bei den Formveränderungen an den Silberpartikeln (Abb. 5.9) wird dabei die Entstehung von ausgeprägten Ecken und Kanten an den Silberpartikeln beobachtet.

Derartige Formveränderungen wurden bereits bei der *in situ* TEM-Beobachtung von frei aufliegenden Goldpartikeln bei hoher Elektronenstrahldichte beschrieben [117]. Eine Erklärung erfolgt dabei mit der Sublimation/Verdampfung der Metallpartikel durch die elektronenstrahlinduzierte Aufheizung. Die Verdampfung beginnt vorzugsweise an den schwächer gebundenen Metallatomen an Ecken oder Kanten der Metallpartikel. Diese hinterlassen eine neue Kante, an der die Verdampfung wiederum bevorzugt erfolgt. In der Folge wird durch das Fortschreiten dieser Kante (*evaporation front*) eine glatte Fläche hinterlassen. Der Schnitt zweier Flächen wird entsprechend im TEM als Ecke beobachtet.

Diese Prozesse entsprechen den hier beobachteten Veränderungen an den Silberpartikeln. Zusätzlich muß eine weit fortgeschrittene Zersetzung des Mehrlagensystems angenommen werden, die zu frei aufliegenden Partikeln führt. Dem entspricht die im Vergleich zu anderen Experimenten um 150 bis 200 K gesteigerte Temperatur T_{ph} . Das Experiment zeigt somit die Grenze der Möglichkeiten zur Initiierung von Mikrostrukturveränderungen.

7.5 Beobachtung der Mechanismen an den unterschiedlichen MST

Die Untersuchungen zur Mikrostrukturveränderung von Plasmapolymer-Metall-Compositschichten haben die Wirkung unterschiedlicher physikalischer Prozesse an Proben verschiedener MST gezeigt. Alle gefundenen Prozesse benötigen eine externe Aktivierung. Diese wurde durch direkte thermische Erwärmung (extern, *in situ* im TEM) oder durch Bestrahlung (Laser, Elektronenstrahl) möglich. Dabei führen die Laserbestrahlung über die Absorption der Strahlungsenergie und die Elektronenbestrahlung durch inelastische Streuprozesse der Elektronen mit Energieverlust ebenfalls zu einer Erwärmung der Probe. Die Effektivität der inelastischen Streuprozesse ist über den Wirkungsquerschnitt an die Energie E_0 der einfallenden Elektronen gekoppelt. Sie führt nur für die geringeren Elektronenenergien (externe Bestrahlung, 8 ... 10 keV) oder die extrem hohe Strahldichte

	1	2A	2B	3A	3B
Thermische Ausheizung (<i>ex situ</i>)			(Rekrist.) Koaleszenz Abb. 3.1	(Rekrist.) Koaleszenz Abb. 3.1	(Rekrist.) Koaleszenz Abb. 3.1
Laser-Bestrahlung (1064 nm, cw mode)	Rekrist. Abb. 3.5		Rekrist. Abb. 3.5		
Thermische Ausheizung (<i>in situ</i> , TEM)	Rekrist. Abb. 5.3	Rekrist. Abb. 5.4, 5.10, 5.11	Rekrist. Abb. 5.6		OSTWALD Abb. 5.8
Elektronenbestrahlung (extern, 8 ... 10 kV)	Rekrist. Abb. 6.4, 6.6, 6.7	Rekrist. Abb. 6.9, 6.12			
		(Rekrist.) Koaleszenz Migration Abb. 6.10			
Elektronenbestrahlung (HRTEM, 200 kV)					Koaleszenz Abb. 7.5

Tabelle 7.2: Beobachtung physikalischer Prozesse zu Mikrostrukturveränderungen von Plasmapolymer-Metall-Compositschichten in Abhängigkeit von MST und auslösendem Verfahren

(HRTEM) im Vergleich zu den TEM-Routineuntersuchungen (100 ... 200 keV) zu einer hinreichenden Probenerwärmung. Prinzipiell sind bei der Einstrahlung von Teilchen hoher Energie auf dünne Metallschichten auch nichtthermische Effekte möglich. Dazu gehören die Atomverschiebung durch direkten Elektronenstoß (Schwellenergien Ag 700 kV, Au 1300 kV [118]) und die strahlungsinduzierte Rekristallisation (20-200 kV Ionen, [119]). Diese Prozesse werden jedoch nicht bei der Verwendung von Elektronen im beschriebenen Energiebereich angeregt.

Eine Zusammenfassung der Experimente ist in Tab. 7.2 gegeben. Dabei werden die zu Mikrostrukturveränderungen führenden Prozesse in Abhängigkeit von Mikrostruktur der Probe und Art der Initiierung dargestellt.

Mikrostrukturveränderungen an Plasmapolymer-Metall-Compositschichten des MST 1 wurden durch Laser-Bestrahlung, thermische Ausheizung *in situ* im TEM und externe Elektronenbestrahlung erreicht. Die Verfahren führen zu einer Erwärmung

der Probe und lösen Rekristallisationsprozesse in der Compositeschicht aus. Die Rekristallisation ist mit einem Materialtransport durch atomare Diffusion zu bevorzugt wachsenden Kristalliten verbunden. Die zunächst geschlossene Metallschicht reißt auf, es verbleibt eine skelettartige Struktur mit vergrößerten Einzelkristalliten, zwischen denen schmale Verbindungen bestehen. Bei dem weiteren Fortschreiten werden auch diese Verbindungen zerstört und es entstehen voneinander getrennte Einzelpartikel. Lateral aufgelöste Mikrostrukturveränderungen wurden bei der externen Elektronenbestrahlung in einer UHV-Apparatur erreicht und sind als Nebeneffekt der *in situ* Ausheizung im TEM möglich. Ursache ist dabei die Behinderung der Rekristallisation durch eine elektronenstrahlinduzierte Härtung der Plasmapolymersmatrix im beobachteten Probenbereich.

Durch thermische Ausheizung *in situ* im TEM und externe Elektronenbestrahlung wurden an den Proben des MST 2 ebenfalls Rekristallisationsprozesse ausgelöst, die zu Mikrostrukturveränderungen analog dem MST 1 führten. Bei Plasmapolymers-Gold-Compositeschichten ist zur Initiierung der Rekristallisation eine wesentlich höhere Energie notwendig. Im *in situ* Experiment im TEM wurde dazu die Temperatur T_{ph} bis um 150 K gesteigert, die Mikrostrukturveränderungen durch Aufreißen der Schicht analog den Plasmapolymers-Silber-Compositeschichten waren dabei nicht erreichbar. An Proben des MST 2 konnte bei der externen Elektronenbestrahlung mit unterschiedlicher Exposition bei der höheren eine auffällige Verringerung der Menge des eingelagerten Silbers im Zentrum des bestrahlten Gebietes beobachtet werden. Diese wird mit einer Modellvorstellung (Abb. 7.7) durch Migration und Koaleszenz der Silberpartikel erklärt. Im Vergleich zu den weiteren Proben ist dabei ein Temperatureffekt entscheidend.

An den Proben des MST 3 wurden nach der thermischen Ausheizung Veränderungen der Partikelgrößen- und Formverteilungen beobachtet, die auf Koaleszenz hinweisen. Die Beobachtung der Proben im TEM zeigt teilweise Fluktuationen im Kontrast der Metallpartikel, die durch Rekristallisation erklärbar sind. Dadurch wird jedoch nicht die Gestalt der bei dem MST 3 kompakten Metallpartikel verändert, die Mikrostruktur der Probe bleibt erhalten. Bei der thermischen Ausheizung *in situ* im TEM konnte keine Koaleszenz beobachtet werden. Die gefundenen Veränderungen in den Partikelgrößenverteilungen werden derzeit mit der atomaren Diffusion von Metallatomen durch die Plasmapolymersmatrix (OSTWALD-Reifung) erklärt, sind aber noch nicht abschließend untersucht.

Die Proben des MST 3 können auf Grund der verringerten vertikalen Partikelgröße im Unterschied zu den MST 1 und 2 im TEM bei Hochauflösung beobachtet werden. Die HRTEM-Untersuchung erfordert eine wesentlich erhöhte Elektronenstrahlintensität im Vergleich zu den anderen TEM-Untersuchungen und führt zu einer stärkeren lokalen

Erwärmung. Dabei konnte *in situ* die Koaleszenz zweier Silberpartikel in Hochauflösung beobachtet werden. Voraussetzung dazu ist die Erwärmung der Plasmapolymersmatrix über die Temperatur T_g , die zu einer wesentlich verringerten Viskosität des Plasmapolymers führt. In deren Folge werden Bewegung und gegenseitiger Kontakt der eingelagerten Metallpartikel möglich. Die Beobachtung der Koaleszenz zweier matrixeingelagerter Metallpartikel *in situ* und in Hochauflösung erfolgte erstmalig und ist eine wesentliche Grundlage zur Erklärung von Mikrostrukturveränderungen in Plasmapolymers-Metall-Compositschichten und ähnlichen Systemen bestehend aus polymeren Materialien und Metallpartikeln.

Den starken Einfluß der umgebenden Plasmapolymersmatrix auf die Experimente zur Mikrostrukturmodifizierung haben die vergleichenden Untersuchungen an frei auf Plasmapolymerschichten aufliegenden dünnen Metallschichten oder Partikeln gezeigt. Wichtig war dabei die Vermeidung der schnellen Ausbildung einer Kontaminationsschicht, die ebenfalls zu der Entstehung eines Mehrlagensystems führen kann. Bei dem Fehlen der Kontaminationsschicht konnten Rekristallisation und Aufreißen geschlossener Schichtbereiche (vgl. Abb. 5.12) bei verringerten Temperaturen und in kürzerer Zeit gegenüber den Untersuchungen am Mehrlagensystem beobachtet werden (ca. 300 K tiefer, Zeitraum von $t < 5$ min gegenüber $t > 45$ min an Mehrlagensystemen). Zusätzlich konnte so die Koaleszenz frei aufliegender Goldpartikel (vgl. Abb. 5.14) bei einer *in situ* thermischen Ausheizung bei 430 K beobachtet werden.

Kapitel 8

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden umfangreiche Experimente unter der Zielstellung von Mikrostrukturveränderungen an Plasmapolymer-Metall-Compositschichten beschrieben. Diese werden als Mehrlagensysteme mit gleichem vertikalen Schichtaufbau (Plasmapolymergrund-/Composit-/Plasmapolymerdeckschicht) abgeschieden. Unter Mikrostruktur wird hier die Partikelgrößen- und Formverteilung der in der Compositischicht eingelagerten Metallpartikel verstanden.

Die Mikrostruktur bleibt nach dem Abschluß der Probenherstellung erhalten, so daß deren Modifizierung mit Hilfe weiterer Verfahren von Interesse ist. Dazu werden thermische Ausheizung *ex situ* sowie Laser- und Elektronenbestrahlung benutzt. Die detaillierte Untersuchung der zu Mikrostrukturveränderungen führenden physikalischen Prozesse erfolgt durch die Ausheizung *in situ* im TEM. Laser- und Elektronenbestrahlung führen hauptsächlich zu thermischen Wirkungen auf die Probe, so daß sie ebenfalls auf Grundlage dieser Prozesse diskutiert werden können.

Notwendiger Ausgangspunkt aller Untersuchungen ist die Kenntnis des Probenaufbaus vor Beginn einer Mikrostrukturmodifizierung. Photoelektronenspektroskopie (XPS) und Transmissionselektronenmikroskopie in Querschnittspräparation (XTEM) bestätigen den oben genannten vertikalen Schichtaufbau.

Zur Untersuchung des lateralen Probenaufbaus ist das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) in Verbindung mit einem Bildverarbeitungssystem hervorragend geeignet.

Die TEM-Untersuchungen führen zu der Unterscheidung von Mikrostrukturtypen (MST) entsprechend der Abb. 2.5. Diese verknüpfen die qualitativen Aussagen zu lateraler Schichtstruktur mit den Meßwerten der Bildanalyse. Bei Berücksichtigung der Einlagerung der Metallpartikel in einer Ebene ist durch die Angabe des MST eine hinreichende

Charakterisierung der Probenmikrostruktur gegeben, die den an Plasmapolymer-Metall-Compositschichten nicht bestimmbareren Füllfaktor f (Volumenanteil des Metalles) ersetzen kann. Für Proben des MST 3B kann zusätzlich die Partikelgrößenverteilung unter Annahme einer logarithmischen Normalverteilung beschrieben werden. Die gefundene Breite der Verteilungen entspricht Referenzwerten aus der Literatur.

Die Kopplung *Mikrostruktur der Probe* \leftrightarrow *Makroskopische Eigenschaften des Schichtsystems* kann stellvertretend an den optischen Eigenschaften gezeigt werden. Diese werden im NIR/VIS/UV durch die Plasmaresonanzabsorption der Metallpartikel und den Übergang von transparent zu opak des Plasmapolymers bestimmt. Die Reproduzierbarkeit der Meßwerte in Transmission nach großen Zeiträumen bestätigt die Erhaltung einer unveränderten Mikrostruktur bei fehlender äußerer Einwirkung. Davon ausgehend werden Möglichkeiten zur gezielten Mikrostrukturmodifizierung untersucht.

Eine unkomplizierte Modifizierung ist durch eine thermische Ausheizung der Proben bei Temperaturen $T > 450$ K gegeben. Vergleichende Bildanalysen der TEM-Aufnahmen vor und nach Ausheizung der Proben zeigen eine gleichmäßiger werdende Partikelform bei Annäherung an die Kreisform und einer lateralen Größenzunahme. Abnehmende Partikelanzahl und Flächenbedeckung führen zusätzlich zur Annahme von Koaleszenz und vertikaler Dickenzunahme der Metallpartikel. In der optischen Transmission der Schichten wird eine Verschiebung der Plasmaresonanzabsorption zu größeren Wellenzahlen bei unveränderter Transmission im vom Plasmapolymer bestimmten Bereich des Spektrums gefunden. Mit XPS-Untersuchungen wird die Erhaltung des Aufbaus des Mehrlagenschichtsystemes bestätigt. Diese Befunde gehen in die Modellierung der optischen Schichteigenschaften ein.

Bei Verwendung der Effektivmedientheorie nach Maxwell-Garnett mit der Erweiterung für parallel orientierte Ellipsoide kann die Veränderung der Transmission modelliert werden. Die Ergebnisse der Bildanalyse gehen dabei qualitativ richtig in Parameter ein. Eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Meßwerten und Modellierung wird auch bei Verwendung der Bergman-Theorie erreicht. Problematisch dabei ist aber die Verbindung von Modellvorstellung (Verteilungsfunktion der spektralen Dichte) und gemessener Parameter zur Beschreibung der Mikrostruktur.

Qualitativ gleiche Veränderungen der Mikrostruktur zur externen thermischen Ausheizung können durch die Laser-Bestrahlung (NdYAG, 1064 nm) der Proben erreicht werden. Der Vorteil liegt hier in der Erzielung einer lateralen Ortsauflösung, da die Probe nur innerhalb des bestrahlten Gebietes modifiziert wird.

Eine gezielte Untersuchung der zu Mikrostrukturveränderungen führenden Prozesse ist bei der Ausheizung der Proben *in situ* im TEM möglich. Die dazu notwendigen Temperaturen am Probenhalter sind durch den unterschiedlichen Weg des

Wärmetransportes nicht mit den Temperaturen bei der externen Ausheizung vergleichbar. Die permanente Probenbeobachtung während des Ausheizprozesses führt bei einem typischen Zeitbedarf $t > 45$ min zu einem elektronenstrahlinduzierten crosslinking der Plasmapolymersmatrix und einem verzögerten Ablauf der Mikrostrukturveränderungen im beobachteten Probenbereich. Zur Vermeidung können die Proben nur nach Ablauf sinnvoll zu wählender Zeitschritte zur Anfertigung der Fotografien beobachtet werden, dazwischen dürfen sie nicht der Elektronenexposition ausgesetzt werden.

Die auf diese Art beobachteten Mikrostrukturveränderungen an Plasmapolymers-Silber- und -Gold-Compositschichten können auf Rekristallisationsprozesse und atomare Diffusion von Metallatomen durch die Plasmapolymersmatrix (OSTWALD-Reifung) zurückgeführt werden. Die Rekristallisationsprozesse führen an allen Proben zunächst zu Veränderungen im Inneren der polykristallinen Partikel bzw. Schichtbereiche, ohne daß damit eine Mikrostrukturveränderung im oben definierten Sinne verbunden ist. Bei der weiteren Erwärmung von Proben der MST 1 und 2 kann es zu einem Aufreißen der geschlossenen Schicht bzw. Schichtbereiche kommen, in dessen Folge voneinander getrennte Einzelpartikel entstehen. Größe und mittlerer Abstand der Partikel voneinander sind groß im Vergleich zu den Proben des MST 3, bei denen die getrennten Einzelpartikel bereits beim Herstellungsprozeß entstehen.

Bei Proben des MST 3 führt die *in situ* Ausheizung nicht zu unmittelbar beobachtbaren Mikrostrukturveränderungen. Erst nach Ausheizzeiten von mehreren Stunden werden Verkleinerung und Auflösung an den kleinsten eingelagerten Partikeln beobachtet. Diese Prozesse können mit der OSTWALD-Reifung erklärt werden. Dabei erfolgt ein Materialtransport durch atomare Diffusion von den kleinen zu den größeren eingelagerten Metallpartikeln. Im Resultat wird die Partikelgrößenverteilung verändert. Die LSW-Theorie sagt für große Ausheizzeiten die Einstellung einer stationären Partikelgrößenverteilung voraus. Durch Bildanalyse der TEM-Aufnahmen kann eine Annäherung an diese Verteilung während des Ausheizprozesses nachgewiesen werden. Eine weitere Untersuchung wurde auf Grund des enormen Zeitbedarfes von > 10 h am TEM noch nicht realisiert. Eine Beschleunigung der Diffusion und Senkung des Zeitbedarfes sind durch Temperaturerhöhung prinzipiell denkbar, praktisch jedoch durch die einsetzende thermische Zersetzung des Plasmapolymers begrenzt.

Koaleszenz konnte durch eine *in situ* Ausheizung im TEM nicht induziert werden. Unter den besonderen Bedingungen der HRTEM-Beobachtung konnte aber eine elektronenstrahlinduzierte Koaleszenz zweier Silberpartikel ohne zusätzliche thermische Erwärmung beobachtet werden. Voraussetzung dazu ist die Erwärmung des Plasmapolymers über die Glasübergangstemperatur T_{ph} , die Bewegung und Kontakt der Partikel ermöglicht. Entsprechend den Vorhersagen der Sintertheorie werden in atomarer

Auflösung die Ausbildung und das Wachstum eines Kontakthalses zwischen den Partikeln beobachtet. Damit wurde erstmalig die Koaleszenz an zwei matrixeingelagerten Partikeln gezeigt.

Zur Realisierung gezielter Mikrostrukturveränderungen bei hoher lateraler Auflösung wurde eine UHV-Anlage zur externen (außerhalb des TEM) Elektronenbestrahlung aufgebaut. Dabei wurden an Proben der MST 1 und 2 elektronenstrahlinduzierte Mikrostrukturveränderungen bei Elektronenenergien von 8 und 10 kV erreicht. Durch Rekristallisation erfolgt dabei ein Aufreißen der geschlossenen Metalleinlagerungen. Es entsteht eine skelettartige Struktur mit großen Einzelkristalliten, die brückenartig verbunden sind. Diese Struktur wurde bereits bei den Versuchen zur thermischen Ausheizung als Zwischenstadium durchlaufen und weist auf einen ähnlichen Ablauf bei den unterschiedlichen Verfahren hin. Bei dem derzeitigen Ausbaustand der Anlage wurde die Strukturierung von $2\text{ }\mu\text{m}$ breiten Linien im Abstand von ca. $4\text{ }\mu\text{m}$ möglich. Bei hoher Strahlungsdosis wird zusätzlich die Bildung eines metallarmen Streifens im Zentrum des bestrahlten Bereiches beobachtet. Diese wird mit der Erwärmung des Bereiches über die Glasübergangstemperatur der Matrix, sowie Koaleszenz und Immobilisierung der gebildeten Partikel an den Rändern des bestrahlten Bereiches erklärt.

Die beobachteten Mikrostrukturveränderungen an Plasmapolymer-Metall-Compositschichten basieren auf Prozessen, die mit der dispersiv eingelagerten Komponente (dem Metall) verbunden sind. Eine Beteiligung der Plasmapolymermatrix wird durch die qualitative Diskussion von Glasübergang und thermischer Zersetzung nur grob berücksichtigt. Vergleichende Untersuchungen von thermisch induzierten Mikrostrukturveränderungen an frei aufliegenden Metallschichten lassen aber wesentliche Effekte erwarten. Einen ersten Schritt in diese Richtung bedeutet die Analyse der thermischen Zersetzung durch TGA. Weitere Untersuchungen werden zu thermischer Leitfähigkeit und Grenzfläche Plasmapolymer/Metall benötigt. Ansätze dazu könnten Vorstellungen zur Adsorption von kettenförmigen Polymeren (vgl. [120]) an Metallpartikeln sein, die durch hochauflösendes UPS analysierbar sind.

Die modellartige Beschreibung der Mikrostrukturveränderungen in Plasmapolymer-Metall-Compositschichten auf Grundlage der genannten Prozesse ist auf andere Materialkombinationen übertragbar. Sie bildet allgemein einen Beitrag zum Verständnis von Systemen aus Polymer/Plasmapolymer und dispersiv eingelagerten Metallpartikeln.

Die erfolgte Mikrostrukturmodifizierung von Probengebieten im Mikrometerbereich bietet zusätzlich eine Grundlage für die zukünftig lateral aufgelöste Bestimmung optischer Eigenschaften durch Nahfeldmikroskopie (SNOM) und die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit verschiedener künstlich erzeugter Probenstrukturen.

Übersicht untersuchter Schichten

Schicht	Monomer	P	Metall
I	Benzen	0.15	Ag
II	Benzen	0.85	Au
III	Benzen	0.85	Ag
IV	Benzen	0.85	Ag
V	Benzen	0.15	Ag
VI	Benzen	0.85	Ag
VII	HMDSN	1.00	Cu
VIII	HMDSN	0.15	Ag
IX	Benzen	0.30	Ag
X	HMDSN	0.15	-
XI	HMDSN	0.40	-
XII	HMDSN	1.00	-
XIII	HMDSN	1.88	-
XIV	HMDSN	3.00	-
XV	Benzen	0.25	Ag
XVI	Benzen	0.15	Ag
XVII	Benzen	0.85	Au
XVIII	Benzen	0.85	Ag
XIX	Benzen	0.85	Ag
XX	-	-	Ag
XXI	-	-	Au
XXII	Benzen	0.85	Ag
XVIII	Benzen	0.85	Ag
XXIV	Benzen	0.85	Ag
XXV	Benzen	0.85	Ag
XXVI	HMDSN	0.56	Ag

Häufig verwendete Formelzeichen

A	Partikelfläche
α	Polarisierbarkeit
χ	Suszeptibilität
d_{hkl}	Netzebenenabstand
D	Partikelgröße
D_0	Diffusionskoeffizient
E	Elektrische Feldstärke
E_0	Elektronenenergie
$E_{\text{vol,surf,gb}}$	Aktivierungsenergien für Diffusionsprozesse
$\hat{\epsilon}; \epsilon_1, \epsilon_2$	Komplexe Dielektrische Funktion; Realteil, Imaginärteil
f	Füllfaktor
f_{LN}	Wahrscheinlichkeitsdichte der logarithmischen Normalverteilungsfunktion
f_p	Percolationsübergang
F_{fl}	Flächenfüllfaktor
$g(x)$	Spektrale Dichtefunktion (BERGMAN-Theorie)
I_{pr}	Gesamtstrom auf Probenhalter bei Elektronenbestrahlung
k	Absorptionskonstante
K	Ratenkonstante
L	Depolarisationsfaktor
n	Brechungsindex
ω	Kreisfrequenz
ω_P	Plasmafrequenz
p	relative Partikelgröße
q	Leistungsdichte der Plasmapolymerisation
Q	Aspektverhältnis eines Partikels
R	Partikelradius
σ	Freie Oberflächenenergie
σ_{LN}	Standardabweichung der logarithmischen Normalverteilungsfunktion
t	Zeit
T_g	Glasübergangstemperatur
T_{ph}	Temperatur am TEM-Probenhalter
T_s	Schmelztemperatur
x	Kontakthalsradius (Koaleszenz)
U	Partikelumfang

Abbildungsverzeichnis

2.1	Laboranlage zur Herstellung von Plasmapolymer-Metall-Compositschichten .	9
2.2	Unterschiedliche vertikale Verteilungen der Metallpartikel in der Plasmapolymermatrix	10
2.3	XPS: Tiefenprofile nach Herstellung, Silber und Gold	12
2.4	TEM: Rekonstruktion Schichtaufbau vertikal und horizontal	15
2.5	Mikrostrukturtypen	16
2.6	HRTEM: Silberpartikel in Plasmapolymermatrix	19
2.7	TEM: Rißbildung, Eindiffusion von Silberpartikeln	21
2.8	Optisches Bildverarbeitungssystem	22
2.9	Bearbeitungsschritte der Bildanalyse	24
2.10	TEM: Plasmapolymer-Silber-Compositschicht mit kontinuierlich sinkendem Füllfaktor	26
2.11	Bildverarbeitung: Analyse bei unterschiedlichen Füllfaktoren	27
3.1	TEM: Veränderungen durch externes Ausheizen	33
3.2	Bildverarbeitung: Analyse nach externem Ausheizen	34
3.3	XPS: Tiefenprofile nach externer Ausheizung, Gold	36
3.4	Lichtmikroskop: Veränderungen nach Laser-Bestrahlung, Kupfer und Silber .	37
3.5	TEM: Veränderungen nach Laser-Bestrahlung	39
3.6	DF von Silber und Gold, Meßwerte und Modellierung	42
3.7	Transmission von Plasmapolymere, gemessen und modelliert	45
3.8	Externe Ausheizung: Transmissions- und Reflexionsspektren	48
3.9	Externe Ausheizung: Veränderungen der Transmissionsminima	49
3.10	Laser-Bestrahlung: Transmissionsspektren	50

3.11	Laser-Bestrahlung: Veränderungen der Transmissionsminima	51
3.12	Modellierung (MAXWELL-GARNETT): Veränderungen der Transmissionsspektren	54
3.13	Modellierung (BERGMAN): Veränderungen der Transmissionsspektren	56
4.1	Aufbau TEM	60
4.2	BRAGG-Reflexion von Elektronen an den Kristallgitterebenen	66
4.3	EWALD-Konstruktion für Beugung schneller Elektronen	68
4.4	Analyse von Elektronenbeugungsaufnahmen	69
5.1	Probenheizung im TEM, Auswirkungen Temperaturgradient	74
5.2	TEM: Ag ₂ S-Bildung an freien Silberpartikeln	76
5.3	TEM: Einfluß der elektronenstrahlveränderten Matrix bei <i>in situ</i> Ausheizung	78
5.4	TEM: Stadien der Mikrostrukturveränderung bei Ausheizung	80
5.5	Elektronenbeugung: Veränderungen durch thermische Ausheizung	81
5.6	TEM: Mikrostrukturveränderungen, Silber, 970 K, MST 2	82
5.7	Veränderung der Abstände zwischen eingelagerten Metallpartikeln als Folge thermischer Ausdehnung der Plasmapolymermatrix, $a > b$	83
5.8	TEM: Mikrostrukturveränderungen, Silber, 770 K, MST 3	85
5.9	TEM: Mikrostrukturveränderungen, Silber, 970 K, MST 3	86
5.10	TEM, Elektronenbeugung: Mikrostrukturveränderungen, Gold, 920 K, MST 1	88
5.11	TEM: Mikrostrukturveränderungen, Gold, 1070 K, MST 1	89
5.12	TEM: Mikrostrukturveränderungen, freie Silberpartikel, 470 K, MST 2, Einfluß Kontaminationsschicht	90
5.13	TEM (BF+DF): Mikrostrukturveränderungen, freie Goldpartikel, 450 K, MST 2	91
5.14	TEM: Koaleszenz, freie Goldpartikel, 430 K, MST 3	93
5.15	TEM: Mikrostrukturveränderungen, freie Goldpartikel, 430 K, MST 3, Kontaminationseinfluß	94
5.16	Bildverarbeitung: Analyse Kontaminationseinfluß	95
6.1	UHV-Anlage zur externen Elektronenbestrahlung	97
6.2	Elektronischer Aufbau der UHV-Anlage	99

6.3	Elektronenoptischer Aufbau der Elektronenquelle	100
6.4	TEM: Probenschädigung durch externe Elektronenbestrahlung I	102
6.5	TEM: Probenschädigung durch externe Elektronenbestrahlung II	103
6.6	SEM, ESMA: Mikrostrukturveränderungen, externe Bestrahlung, Silber, 8 kV	104
6.7	TEM: Mikrostrukturveränderungen, externe Bestrahlung, Silber, 8 kV	105
6.8	Elektronenbeugung: Mikrostrukturveränderungen, externe Bestrahlung, Silber, 8 kV	106
6.9	TEM: Mikrostrukturveränderungen, externe Bestrahlung, Silber, 10 kV . . .	107
6.10	TEM: Mikrostrukturveränderungen, externe Bestrahlung, Silber, 10 kV . . .	108
6.11	Bildanalyse: Mikrostrukturveränderungen, externe Bestrahlung, Silber, 10 kV	109
6.12	TEM: Versuch Lithografie, externe Bestrahlung, Silber, 10 kV	110
7.1	TGA: Plasmapolymerschicht	112
7.2	Modell: Rekristallisationseffekte in Plasmapolymers-Metall-Compositschichten	115
7.3	Bildanalyse: Vergleich zur LSW-Theorie	120
7.4	Modell: Koaleszenz	121
7.5	HRTEM: Koaleszenz matrixeingelagerter Silberpartikel	123
7.6	Temperaturabhängigkeit des Koaleszenzprozesses (Volumenselbstdiffusion) .	126
7.7	Modellvorstellung zur elektronenstrahlinduzierten Migration in Plasmapolymers-Silber-Compositschichten	127

Tabellenverzeichnis

2.1	Ergebnisse der Partikelgrößen- und -formanalyse an verschiedenen Proben einer Plasmapolymer-Silber-Compositschicht	28
3.1	Partikelgrößen- und -formanalyse an verschiedenen Proben einer Plasmapolymer-Silber-Compositschicht nach der Herstellung und nach einer thermischen Ausheizung bis 450 K	35
3.2	Modellierung der optischen Eigenschaften der Plasmapolymerschichten mit Oszillatormodell: Parameter	47
3.3	Parameter der Modellierung nach <i>Maxwell-Garnett</i> mit Erweiterung für parallel orientierte Ellipsoide zu Abb. 3.12, Füllfaktor verringert von Probe a zu d	55
4.1	Verwendete Elektronenoptische Geräte, Betriebsparameter	59
4.2	Untersuchungen zur Eignung dünner Schichten als Elektronenstrahlresist (Auswahl), P - Polymer, PP - Plasmapolymer, LB - Langmuir-Blodgett Schicht	70
7.1	Zeitabhängigkeit verschiedener Reifungsmechanismen	119
7.2	Beobachtung physikalischer Prozesse zu Mikrostrukturveränderungen von Plasmapolymer-Metall-Compositschichten in Abhängigkeit von MST und auslösendem Verfahren	130

Literaturverzeichnis

- [1] Do Ngoc Uan. *Untersuchungen zur Struktur dünner Plasmapolymer-Metall-Compositschichten*. Dissertation, Technische Universität Karl-Marx-Stadt, 1988.
- [2] A. Heilmann. *Herstellung, elektrische und optische Eigenschaften von Plasmapolymer-Silber-Compositschichten*. Dissertation, Technische Universität Karl-Marx-Stadt, 1988.
- [3] A. Heilmann. *Plasmapolymer-Metall-Compositschichten: Mikrostruktur, Mikrostrukturmodifizierung, elektrische und optische Eigenschaften*. Dissertation, Technische Universität Chemnitz-Zwickau, 1995.
- [4] P.B. Comita, E. Kay, R. Zhang, und W. Jacob. Laser-induced coalescence of gold clusters in fluorocarbon composite thin films. *Applied Surface Science* **79/80** (1992), S. 196–202.
- [5] A. Heilmann und C. Hamann. Deposition, structure, and properties of plasma polymer metal composite films. *Progress in Colloid & Polymer Science* **65** (1991), S. 102–110.
- [6] H. Yasuda. *Plasma Polymerization*. Academic Press, 1985.
- [7] G. Akovali. Plasma polymerization of ethane and some properties of pp ethane as a protective coat. *J. Appl. Polym. Sci.* **32** (1986), S. 4027–4042.
- [8] J. Kieser und M. Sellschopp. Large scale microwave plasma polymerization: a study on hydrogenated carbon films. *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**(2) (1986), S. 222–225.
- [9] I. Sugimoto, M. Nakamura, und H. Kuwano. Molecular sensing using plasma polymer films. *Sensors and Actuators B* **10** (1993), S. 117–122.
- [10] H. Hirai, H. Sekiguchi, S. Miyata, und S. Kobayashi. Tellurium thin-film transistor deposited on polyester film having plasma polymerized films on double-layered gate insulators. *Applied Physics Letters* **50**(13) (1987), S. 818–820.

- [11] F.-O. Fong, H.C. Kuo, J.C. Wolfe, und J.N. Randall. Plasma polymerized styrene: A negative resist. *Journal of Vacuum Science and Technology B* **6**(1) (1988), S. 375–378.
- [12] J. Leiber und W. Michaeli. UV protecting layers on PVC made by plasma polymerization. S. 2583. ANTEC, 1992.
- [13] M.R. Wertheimer, J.E. Klemberg-Sapieha, und H.P. Schreiber. Advances in basic and applied aspects of microwave plasma polymerization. *Thin Solid Films* **115** (1984), S. 109–124.
- [14] T.J. Lin, B.H. Chun, H.K. Yasuda, D.J. Yang, und J.A. Antonelli. Plasma polymerized organosilanes as interfacial modifiers in polymer metal systems. *Journal of Adhesion Science and Technology* **5**(10) (1991), S. 893–904.
- [15] H.-U. Poll. Glimmpolymere-neue Werkstoffe zur Oberflächenveredlung von Implantaten. *Z. exp. Chir. Transplant. künstl. Organe* **17**(6) (1984), S. 306–315.
- [16] I. Terada, T. Haraguchi, und T. Kajiyama. Aggregation states-oxygen permeability relationships of plasma-polymerized thin films from perfluorobenzene. *Polymer Journal* **18**(7) (1986), S. 529–538.
- [17] N. Inagaki, N. Kobayashi, und M. Matsushima. Gas separation membranes made by plasma polymerization of perfluorobenzene/ CF_4 and pentafluorobenzene/ CF_4 mixtures. *J. Membrane Sci.* **38** (1988), S. 85–95.
- [18] S. Morita, J. Tamano, S. Hattori, und M. Ieda. Plasma polymerized methyl-methacrylate as an electron-beam resist. *Journal of Applied Physics* **51**(7) (1980), S. 3938–3941.
- [19] S.A. Gangal, M. Mori, S. Morita, und S. Hattori. Plasma polymerized electron beam resists prepared from methyl methacrylate using various carrier gases. *Thin Solid Films* **149**(3) (1987), S. 341–350.
- [20] O.F. Hagen. Silver clusters from nozzle expansions. *Z. Phys.D* **17** (1990), S. 157–158.
- [21] C.G. Granqvist und R.A. Buhrman. Ultrafine metal particles. *Journal of Applied Physics* **47**(5) (1976), S. 2200–2219.
- [22] D.W. Pashley, M.J. Stowell, M.H. Jacobs, und T.J. Law. The growth and structure of gold and silver deposits formed by evaporation inside an electron microscope. *Philosophical Magazine* **10** (1964), S. 127–158.

- [23] V. Haas und R. Birringer. The morphology and size of nanostructured Cu, Pd and W generated by sputtering. *Nanostructured Materials* **1** (1993), S. 491–.
- [24] P. Herley und W. Jones. Electron microscopic studies of ultra-fine particles of silver resulting from the electron-beam-induced decomposition of silver azide. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**(21) (1992), S. 3213–3216.
- [25] K. Esumi, N. Ishizuki, K. Torigoe, H. Nakamura, und K. Meguro. Preparation of colloidal silver using various reductants in the presence of copolymers of Vinyl Alcohol-N-Vinyl Pyrrolidone. *Journal of Applied Polymer Science* **44**(6) (1992), S. 1003–1007.
- [26] F. Homilius. *Die Verwendung von Plasmapolymers-Schichten für die Herstellung von Plasmapolymers-Silber-Compositschichten und für die Realisierung von Nanometerspaltstrukturen*. Diplomarbeit, Technische Universität Chemnitz-Zwickau, 1992.
- [27] F. Homilius, A. Heilmann, J. Werner, und W. Grünewald. The influence of the polymer matrix on the properties and the structure of plasma polymer silver composite films. *physica status solidi (a)* **137** (1993), S. 145–154.
- [28] D. Schwarzenberg. *Mikrostruktur und optische Eigenschaften von Plasmapolymerschichten mit eingelagerten Nanometallpartikeln*. Diplomarbeit, Technische Universität Chemnitz-Zwickau, 1995.
- [29] A.-D. Müller. *Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Plasmapolymers-Indium-Compositschichten*. Diplomarbeit, Technische Universität Chemnitz-Zwickau, 1993.
- [30] C. Reinhardt, A. Heilmann, W. Grünewald, und C. Hamann. Investigations of the microstructure of plasma polymer tin and copper composite films using electron microscopy methods. *Thin Solid Films* **235** (1993), S. 57–61.
- [31] A.V. Savchuk, E.N. Salkova, T.A. Sergan, und A. Heilmann. Holographic recording in plasma polymer germanium composite films. *physica status solidi (a)* **122** (1990), S. K83–K87.
- [32] F. Pfeiffer. *Veränderungen der elektrischen Eigenschaften von Plasmapolymers-Silber-Compositschichten durch thermisch induzierte Koaleszenz*. Diplomarbeit, Technische Universität Chemnitz-Zwickau, 1994.
- [33] W. Grünewald, A. Heilmann, und C. Reinhardt. Cross-sectional TEM investigations of plasma polymer metal composite films. *Applied Surface Science* **93** (1996), S. 157–165.

- [34] R. Haight, R.C. White, B.D. Silverman, und P.S. Ho. Complex formation and growth at the Cr- and Cu-polyimide interface. *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**(4) (1988), S. 2188–2199.
- [35] P.S. Ho, B.D. Silverman, R.A. Haight, R.C. White, P.N. Sanda, und A.R. Rossi. Delocalized bonding at the metal-polymer interface. *IBM J. Res. Develop.* **32**(5) (1988), S. 658–668.
- [36] P.S. Ho, P.O. Hahn, J.W. Barta, G.W. Rubloff, und F.K. LeGoues. Chemical bonding and reaction at metal/polymer interfaces. *J. Vac. Sci. Technol. A* **3**(3) (1985), S. 739–745.
- [37] L.J. Gerenser. An x-ray photoemission spectroscopy study of chemical interactions at silver/ plasma modified polyethylene interfaces: Correlations with adhesion. *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**(5) (1988), S. 2897–2903.
- [38] R.W. Burger und L.J. Gerenser. The chemistry of metal/polymer interface formation: relevance to adhesion. in K.L. Mittal, Hrsg., *Metallized Plastics 3: Fundamental and Applied Aspects*. Plenum Press, New York, 1992.
- [39] K. Shanker und J.R. MacDonald. Thermal stability of metal films on polyimide. *Journal of Vacuum Science and Technology A* **5**(5) (1987), S. 2894–2897.
- [40] R. Willecke. *Untersuchungen zur Diffusion und Grenzflächenbildung zwischen Metallen und Polymeren*. Dissertation, Georg-August-Universität zu Göttingen, 1993.
- [41] M.S. Kunz, K.R. Shull, und A.J. Kellock. Morphologies of discontinuous gold films on amorphous polymer substrates. *Journal of Applied Physics* **72**(9) (1992), S. 4458–4460.
- [42] A. Sugawara, Y. Nakamura, und O. Nittono. Size distribution and morphology of islands in discontinuous silver films prepared by sputtering method. *J. Cryst. Growth* **99** (1990), S. 583–587.
- [43] L. Reimer. Messung der Abhängigkeit des elektronenmikroskopischen Bildkontrastes von Ordnungszahl, Strahlspannung und Aperturblende. *Zeitschrift für Angewandte Physik* **13**(9) (1961), S. 432–434.
- [44] R. Srinivasan. Etching polymer films with continuous wave ultraviolet Lasers - the photokinetic effect. in J.C. Miller und R.F. Haglund, Hrsg., *Laser Ablation - Mechanisms and Applications*, S. 123–131. Springer, 1991.

- [45] J.H. Brannon, D. Scholl, und E. Kay. Ultraviolet photoablation of a plasma-synthesized fluorocarbon polymer. *Applied Physics A* **52** (1991), S. 160–166.
- [46] W.R. Creasy, J.A. Zimmerman, W. Jacob, und E. Kay. Pyrolysis and Laser ablation of plasma-polymerized fluorocarbon films: effects of gold particles. *Journal of Applied Physics* **72**(6) (1992), S. 2462–2471.
- [47] H. Gai und G.A. Voth. A computer simulation method for studying the ablation of polymer surfaces by ultraviolet laser ablation. *Journal of Applied Physics* **71**(3) (1992), S. 1415–1420.
- [48] S.M. Metev und V.P. Veiko. *Laser-assisted Microtechnology*, Band 19 in *Springer Series in Materials Science*. Springer, 1994.
- [49] M. von Allmen. *Laser-beam interactions with materials*, Band 2 in *Springer Series in Materials Science*. Springer, 1987.
- [50] T.R. Anthony und H.E. Cline. Surface rippling induced by surface-tension gradients during laser surface melting and alloying. *Journal of Applied Physics* **48**(9) (1977), S. 3888–3893.
- [51] V.B. Jipson, H.N. Lynt, und J.F. Graczyk. Laser writing of discontinuous metal films. *Applied Physics Letters* **43**(1) (1983), S. 27–29.
- [52] P. Grosse. *Freie Elektronen in Festkörpern*. Springer, 1979.
- [53] J. Babiskin und J.R. Anderson, Hrsg. *AIP-Handbook*. McGraw-Hill, New York, 1972.
- [54] P.B. Johnson und R.W. Christy. Optical constants of noble metals. *Physical Review B* **6**(12) (1972), S. 4370–4379.
- [55] H. Ehrenreich und H.R. Philipp. Optical properties of Ag and Cu. *Physical Review* **128**(4) (1962), S. 1622–1629.
- [56] U. Kreibig und M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*, Band 25 in *Springer Series in Materials Science*. Springer, 1995.
- [57] G. Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik* **25** (1908), S. 377–445.
- [58] C.F. Bohren und D.R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons, 1983.

- [59] J. Porstendorfer, K.-J. Berg, und G. Berg. Zur Berechnung von Extinktionsspektren rotationsellipsoidförmiger Metallteilchen beliebiger Größe in dielektrischer Matrix. Vortrag auf der Frühjahrstagung des AK Festkörperphysik bei der DPG, Münster, März 1994.
- [60] J. Porstendorfer, K.-J. Berg, und G. Berg. Optische Extinktionsspektren rotationsellipsoidförmiger Gold- bzw. Silberpartikel mit einheitlicher Orientierung in Gläsern. Vortrag auf der Frühjahrstagung des AK Festkörperphysik bei der DPG, Berlin, März 1995.
- [61] R. Kubo, A. Kuwabata, und S. Kobayashi. Electronic properties of small particles. *Annual Review of Materials Science* **14** (1984), S. 49–66.
- [62] H. Haken und H.C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer, 1994.
- [63] R.H. Partridge. Vacuum-ultraviolet absorption of polystyrene. *The Journal of Chemical Physics* **47**(10) (1967), S. 4223–4227.
- [64] J.G. Carter, T.M. Jelinek, R.N. Hamm, und R.D. Birkhoff. Optical properties of polystyrene in the vacuum ultraviolet. *The Journal of Chemical Physics* **44**(6) (1965), S. 2266–2269.
- [65] J.C. Maxwell-Garnett. Colours in metal glasses and in metallic films. *Phil. Trans. R. Soc. London* **203** (1904), S. 385–420.
- [66] J.C. Maxwell-Garnett. Colours in metal glasses, in metallic films, and in metallic solutions - II. *Phil. Trans. R. Soc. London* **205** (1906), S. 237–288.
- [67] A. Heilmann, C. Hamann, G. Kampfrath, und V. Hopfe. Preparation and optical properties of plasma polymer silver composite films. *Vacuum* **41**(4-6) (1990), S. 1472–1475.
- [68] S. Henkel. *Die effektiven optischen Eigenschaften von Metall-Isolator Mischsystemen*. Dissertation, RWTH Aachen, 1995.
- [69] D.J. Bergman. The dielectric constant of a composite material - a problem in classical physics. *Phys. Rep. C* **43** (1978), S. 377–407.
- [70] V.E. Cosslett und R.N. Thomas. Multiple scattering of 5-30 keV electrons in evaporated metal films, I. Total transmission and angular distribution. *British Journal of Applied Physics* **15** (1964), S. 883–907.

- [71] V.E. Cosslett und R.N. Thomas. Multiple scattering of 5-30 keV electrons in evaporated metal films, II. Range-energy relations. *British Journal of Applied Physics* **15** (1964), S. 1283–1300.
- [72] O. Brümmer, Hrsg. *Mikroanalyse mit Elektronen- und Ionensonden*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1978.
- [73] K. Kaufmann. *Elektronenstrahlinduzierte Ströme in Gallium-Arsenid-Feldeffekttransistoren*. Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, 1993.
- [74] H.A. Bethe, M.E. Rose, und L.P. Smith. Multiple scattering of electrons. *Am. Philos. Soc. Proc.* **78**(4) (1938), S. 573–585.
- [75] I. Brodie und J.J. Muray, Hrsg. *The physics of Micro-/Nanofabrication*. Microdevices. Plenum Press, 1992.
- [76] L. Reimer. *Transmission Electron Microscopy*, Band 36 in *Springer Series in Optical Sciences*. Springer, 3. Auflage, 1993.
- [77] P. Artal, M. Avalos-Borja, F. Soria, H. Poppa, und K. Heinemann. Image processing enhancement of high-resolution TEM micrographs of nanometer-size metal particles. *Ultramicroscopy* **30** (1989), S. 405–416.
- [78] F. Müller und A.-D. Müller. Programm zur Berechnung der radialen Beugungsintensitätsverteilung. 1994.
- [79] *PDF-2 database*. International Centre for Diffraction Data (ICDD), 1990.
- [80] M. Yamada, J. Tamano, K. Yoneda, S. Morita, und S. Hattori. Electron beam vacuum lithography using a plasma co-polymerized MMA-TMT resist. *Japanese Journal of Applied Physics* **21**(5) (1982), S. 768–771.
- [81] H.A. Dewhurst und L.E. St. Pierre. Radiation chemistry of Hexamethyldisiloxane, a polydimethylsiloxane model. *Philosophical Magazine* **62**(15) (1960), S. 1063–1065.
- [82] W. Barnes, H.A. Dewhurst, R.W. Kilb, und L.E. St. Pierre. *Journal of Polymer Science* **36** (1959), S. 525–.
- [83] M. Dole, Hrsg. *The Radiation Chemistry of Macromolecules*. Academic Press, 1972.
- [84] M. Hatada, K. Ogawa, und T. Tamura. Polymerization induced by electron and X-ray irradiation of Langmuir-Blodgett multilayers. *Radiat. Phys. Chem.* **35**(1-3) (1990), S. 59–63.

- [85] W.W. Molzen, A.N. Broers, J.J. Cuomo, J.M.E. Harper, und R.B. Laibowitz. Materials and techniques used in nanostructure fabrication. *Journal of Vacuum Science and Technology* **16**(2) (1978), S. 269–272.
- [86] R. Christenhusz und L. Reimer. Schichtdickenabhängigkeit der Wärmeerzeugung durch Elektronenbestrahlung im Energiebereich zwischen 9 und 100 keV. *Zeitschrift für Angewandte Physik* **23**(6) (1967), S. 397–404.
- [87] L. Reimer und R. Christenhusz. Experimenteller Beitrag zu Objekterwärmung im Elektronenmikroskop. *Zeitschrift für Angewandte Physik* **14**(10) (1962), S. 601–607.
- [88] L. Reimer und R. Christenhusz. Determination of specimen temperature. *Laboratory Investigations* **14**(6) (1965), S. 1158–1168.
- [89] *Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie*, Band B 1. VCH Weinheim, 8. Auflage, 1971.
- [90] A.A. Schmidt. Persönliche Mitteilung, März 1995.
- [91] D.K. Burge, J.M. Bennett, R.L. Peck, und H.E. Bennetz. Growth of surface films on silver. *Surface Science* **16** (1969), S. 303–320.
- [92] B.G. Briehl. *Chemie der Werkstoffe*. B.G. Teubner Stuttgart, 1995.
- [93] J.-P. Borel. Thermodynamical size effect and the structure of metallic clusters. *Surface Science* **106** (1981), S. 1–9.
- [94] F. Ercolessi, W. Andreoni, und E. Tosatti. Melting of Small Gold Particles: Mechanism and Size Effects. *Physical Review Letters* **66**(7) (1991), S. 911–914.
- [95] C.V. Thompson. Grain growth in thin films. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **20** (1990), S. 245–268.
- [96] E. Grantscharova und D. Dobrev. Recrystallization texture and microstructure development in silver films. *physica status solidi (a)* **122** (1990), S. K31–K33.
- [97] E. Grantscharova und D. Dobrev. Recrystallization effects in thin silver films. *Thin Solid Films* **207** (1992), S. 33–36.
- [98] B. Bian, T. Ohkubo, und Y. Hirotsu. Crystallization and fractal formation in annealed a-Ge/Au bilayer films. *Journal Electron Microscopy* **44** (1995), S. 182–190.
- [99] J. Crank. *The mathematics of diffusion*. Clarendon Press Oxford, 1975.

- [100] I.M. Lifshitz und V.V. Slyosov. *Z. eksper. i theoret. fis.* **35** (1958), S. 479.
- [101] C. Wagner. Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung). *Zeitschrift für Elektrochemie* **65**(7/8) (1961), S. 581–591.
- [102] A.J. Ardell. The effect of volume fraction on particle coarsening: theoretical considerations. *Acta Metallurgica* **20** (1972), S. 61–71.
- [103] A.D. Brailsford und P. Wynblatt. The dependence of Ostwald ripening kinetics on particle volume fraction. *Acta Metallurgica* **27** (1971), S. 489–497.
- [104] P.W. Voorhees und M.E. Glicksman. Solution to the multi-particle diffusion problem with applications to Ostwald ripening - I. Theory. *Acta Metallurgica* **32** (1984), S. 2001–2011.
- [105] P.W. Voorhees und M.E. Glicksman. Solution to the multi-particle diffusion problem with applications to Ostwald ripening - II. Computer simulations. *Acta Metallurgica* **32** (1984), S. 2013–2030.
- [106] C.K.L. Davies, P. Nash, und R.N. Stevens. The effect of volume fraction of precipitate on Ostwald ripening. *Acta Metallurgica* **28** (1978), S. 179–189.
- [107] R.D. Vengrenovitch. On the Ostwald ripening theory. *Acta Metallica* **30** (1982), S. 1079–1086.
- [108] J.R. Blachere, A. Sedehi, und Z.H. Meiksin. Sintering of submicron metallic particles. *Journal of Materials Science* **19** (1984), S. 1202–1206.
- [109] G.C. Kuczynski. *Transactions AIME* **185** (1949), S. 169.
- [110] G.C. Kuczynski. *Journal of Applied Physics* **21** (1950), S. 632.
- [111] J.G.R. Rockland. *Zeitschrift für Metallkunde* **58** (1967), S. 476, 564.
- [112] W. Schatt. *Sintervorgänge*. VDI Verlag Düsseldorf, 1992.
- [113] B.G. Atabaev, E.M. Dubinina S.S. Elovikov, und M.M. Saad Eldin. Electron-irradiation-stimulated coalescence in discontinuous metallic films. *Thin Solid Films* **141** (1986), S. 137–156.
- [114] P.G. Borziak, Y.A. Kulyupin, S.A. Nepijko, und V.G. Shamonya. Electrical conductivity and electron emission from discontinuous metal films of homogeneous stucture. *Thin Solid Films* **76** (1981), S. 359–378.

- [115] M. Flüeli, P.A. Buffat, und J.-P. Borel. Real time observation by high resolution electron microscopy (HREM) of the coalescence of small gold particles in the electron beam. *Surface Science* **202** (1988), S. 343–353.
- [116] D.R. Lide, Hrsg. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press Inc., 1994.
- [117] M. Avalos-Borja. *Detection and image analysis of small supported metal particles by transmission electron microscopy*. Dissertation, Stanford University, 1984.
- [118] K. Urban. Radiation-induced processes in experiments carried out in-situ in the high-voltage electron microscope. *physica status solidi* **56** (1979), S. 157–168.
- [119] H.A. Atwater, C.V. Thompson, und H.I. Smith. Ion-bombardment-enhanced grain growth in germanium, silicon and gold thin films. *Journal of Applied Physics* **64**(5) (1988), S. 2337–2353.
- [120] M. Aubouy, J.-M. Di Meglio, und E. Raphael. Irreversible adsorption of a polymer melt on a colloidal particle. *Europhysics Letters* **24**(2) (1993), S. 87–92.

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der aufgeführten Hilfsmittel angefertigt habe.

Chemnitz, 20.08.1996

Jens Werner

Thesen

1. Durch Plasmapolymersation eines Monomers und thermische Metallverdampfung werden Plasmapolymers-Metall-Compositschichten hergestellt, deren lateraler Schichtaufbau mit Photoelektronenspektroskopie (XPS) und Transmissionselektronenmikroskopie in Querschnittspräparation (XTEM) untersucht werden kann. Bei alternierender Plasmapolymersation und Metallverdampfung wird ein Mehrlagensystem aus Plasmapolymersgrund-/Composit-/Plasmapolymersdeckschicht abgeschieden. Die Metallpartikel sind in einer Ebene in der Compositschicht eingelagert. Deren Dicke ist durch den maximalen vertikalen Durchmesser der Metallpartikel gegeben.

2. Eine laterale Untersuchung des Schichtsystems ist hervorragend durch die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) möglich, mit der auch Mikrostrukturveränderungen in atomarer Auflösung untersucht werden können.

3. Einzelne Proben unterscheiden sich nur im horizontalen Aufbau. Zur Charakterisierung werden *Mikrostrukturtypen* (MST) eingeführt: MST 1 - geschlossene Metallschicht mit Plasmapolymereinsparungen, MST 2 - Übergangsbereich (Percolation) von durchgehender Metallschicht zu getrennten Partikeln und MST 3 - vollständig getrennte Einzelpartikel. Eine feinere Unterscheidung wird durch die Untertypen 2A (leicht oberhalb f_p) und 2B (leicht unterhalb f_p) sowie 3A (überwiegend konkave Partikel) und 3B (überwiegend konvexe Partikel) getroffen.

4. Eine quantitative Charakterisierung der Größe und Gestalt von Einzelpartikeln wird durch die optische Bildanalyse der TEM-Abbildungen möglich. Als geeignete Größen werden mittlerer Partikeldurchmesser \bar{D} und Formfaktor \bar{S} verwendet. Messungen am Partikelensemble werden durch Verteilungsfunktionen zusammengefaßt und sind charakteristisch für die jeweilige Probe. Die Beschreibung der Partikelgrößen- mit der Logarithmischen Normalverteilungsfunktion (LNDF) ist an Proben des MST 3B erfolgreich.

5. Die Mikrostruktur bleibt bei dem Fehlen äußerer Anregungen über große Zeiträume unverändert. Sowohl die thermische Ausheizung ($T \geq 450\text{K}$) als auch die Laserbestrahlung (NdYAG, 1064 nm, cw-mode) von Plasmapolymers-Silber-Compositschichten führen an Proben des MST 3 zu einer Zunahme von mittlerer Größe und mittlerem Formfaktor. Dies entspricht einer einheitlicheren Form der eingelagerten Partikel bei Annäherung an die Kreisform. XPS-Analysen bestätigen zusätzlich den Erhalt des Mehrlagensystems.

6. Die Mikrostruktur der Plasmapolymers-Metall-Compositschichten ist mit den makroskopischen Eigenschaften des Schichtsystems verknüpft. Der Zusammenhang wird für die optischen Eigenschaften im NIR/VIS/UV-Spektralbereich prinzipiell verstanden. Stellvertretend ist eine Darstellung des Zusammenhanges *Mikrostrukturveränderung* \leftrightarrow *Veränderung makroskopischer (optischer) Eigenschaften* möglich. Die Modellierung nach

dem Effektivmedienmodell von Maxwell-Garnett mit Erweiterung für parallel orientierte Ellipsoide gibt die Verschiebung von spektraler Lage und Intensität der Plasmaresonanzabsorption als Folge von Größen- und Formänderungen der Silberpartikel qualitativ richtig wieder und entspricht den gemessenen Veränderungen in den Transmissionsspektren.

7. Die Untersuchung der zu Mikrostrukturveränderungen in Plasmapolymers-Metall-Compositschichten führenden Prozesse ist *in situ* im TEM möglich. Als Folge thermischer Ausheizung werden Rekristallisation der Metallpartikel und Anzeichen atomarer Diffusion von Metallatomen durch die Plasmapolymersmatrix gefunden.

8. Der einfallende Elektronenstrahl führt in der Plasmapolymersmatrix zu einem zusätzlichen strahlungsinduzierten crosslinking. Die veränderte Matrix beeinflusst den Ablauf der Mikrostrukturveränderungen. Bei gezielter Senkung der Einstrahlungsdauer kann dieser Effekt stark verringert und vernachlässigt werden.

9. In Proben der MST 1 und 2 wird durch thermische Ausheizung Rekristallisation beobachtet. Nacheinander werden zunächst Ausheilung der Metallpartikel ohne Mikrostrukturveränderung, danach Aufreißen geschlossener Schichtbereiche, Bildung einer Skelettstruktur und Entstehung von Einzelpartikeln beobachtet. Es erfolgt ein Übergang der Mikrostruktur von oberhalb zu unterhalb der Percolationsschwelle f_p .

10. In Proben des MST 3 sind bereits bei Beginn der Ausheizung ausschließlich voneinander getrennte Einzelpartikel eingelagert. Eine Mikrostrukturveränderung erfolgt wahrscheinlich durch thermische Aktivierung der atomaren Diffusion von Metallpartikeln. In der Folge wird die Partikelgrößenverteilung verändert (OSTWALD-Reifung).

11. Durch einen extrem fokussierten Elektronenstrahl unter Hochauflösungsbedingungen (HRTEM, 200 keV) kann die Plasmapolymersmatrix lokal über die Glasübergangstemperatur T_g erwärmt werden, so daß die Viskosität stark verringert wird. *In situ* wurden Bewegung und Kontakt zweier Silberpartikel mit darauf folgender Ausbildung und Wachstum eines Kontakthalses beobachtet. Erstmals wurde damit *in situ* die Koaleszenz zweier matrixeingelagerter Metallpartikel in atomarer Auflösung gezeigt.

12. Rekristallisation in Plasmapolymers-Silber-Compositschichten der MST 1 und 2 kann auch durch eine externe Elektronenbestrahlung (8 bis 10 keV) im UHV induziert werden. Teilweise wird ein Transport der Silberpartikel aus dem Zentrum des bestrahlten Bereiches heraus beobachtet. Dieser wird mit Erreichen der Glasübergangstemperatur T_g , Migration der Silberpartikel und Koaleszenz an den Rändern des bestrahlten Bereiches erklärbar.

13. Bei der Bestrahlung mit einem hinreichend fokussierten Elektronenstrahl konnten bisher lateral begrenzte Mikrostrukturveränderungen auf Linien der Breite von $2\text{ }\mu\text{m}$ im Abstand von $4\text{ }\mu\text{m}$ erzeugt werden.

Dank

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit im Lehrstuhl Gasentladungs- und Ionenphysik (Leiter Prof. Dr. D. Gerlich) des Institutes für Naturwissenschaften der TU Chemnitz-Zwickau.

Mein besonderer Dank geht an Dr. A. Heilmann, den Leiter der Arbeitsgruppe Compositischichten. Durch seine Anregung entstand die vorliegende Arbeit, während der er immer als ideenreicher Partner zur Verfügung stand. Darüber hinaus war er Helfer bei der Bewältigung verschiedenster Probleme und hat einen wesentlichen Anteil am Gelingen.

Den weiteren Mitarbeitern, die in der Gruppe Compositischichten tätig sind oder waren, möchte ich für die angenehme Zusammenarbeit und vielerlei Unterstützung danken. Dazu gehören Herr Dipl.-Phys. D. Schwarzenberg, M. Gruner, Dipl.-Phys. F. Pfeiffer und Dipl.-Phys. F. Homilius.

Die umfangreichen Arbeiten am Elektronenmikroskop ermöglichte der Leiter des Lehrstuhles Oberflächenanalytik, Herr Prof. M. Hietschold. Mein Dank geht an Dr. S. Schulze und Dipl.-Phys. U. Falke, die stets Ansprechpartner zu Fragen der Elektronenmikroskopie waren. Die Anfertigung von TEM-Bildern und Proben unterstützten in netter Weise Fr. B. Werlich und Fr. G. Baumann.

Die Dipl.-Phys. A.-D. und F. Müller brachten ihre Ideen bei der Planung und Realisierung der UHV-Anlage ein, während Dipl.-Chem. N. Meyer Partner bei der Diskussion chemischer Fragestellungen war und die TGA-Messungen ermöglichte. Darüber hinaus waren weitere Mitarbeiter des Institutes und Techniker hilfreich bei der Lösung spezieller Aufgabenstellungen. Ihnen allen gilt mein Dank für den Beitrag zum Gelingen der Arbeit.

Und nicht zuletzt möchte ich meinen Eltern für Ihre Unterstützung und Geduld während der letzten Jahre danken. Sie hatten einen wesentlichen Anteil an der Schaffung eines privaten Umfelds, in dem ich immer wieder frische Kräfte sammeln konnte.

Lebenslauf

Name	Werner, Jens
Geburtsdatum	12.06.1967
Geburtsort	Karl-Marx-Stadt (jetzt Chemnitz)
Bildungsweg	
1974-1984	Allgemeinbildende Polytechnische Oberschule
1984-1986	Spezialklasse für Mathematik, Physik und Naturwissenschaften der damaligen Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt
Sep. 1986	Immatrikulation Studiengang Physik, TH Karl-Marx-Stadt
Nov. 1986-April 1988	Grundwehrdienst, Unterbrechung des Studiums
Mai 1990 - Juli 1990	Industriepraktikum bei der Carl Zeiss Jena GmbH
Sep. 1992	Diplom, TU Chemnitz
seit Okt. 1992	Promotionsstudent, wiss. Mitarbeiter am Inst. f. Physik
Aug. 1996	Promotionsschrift „Thermisch und elektronenstrahlinduzierte Mikrostrukturveränderungen in Plasmapolymer-Metall-Compositschichten“